



# Nanocomposites élastomère-phosphate de zirconium lamellaire : mécanismes de dispersion et mise en oeuvre

Yvong Hung

## ► To cite this version:

Yvong Hung. Nanocomposites élastomère-phosphate de zirconium lamellaire : mécanismes de dispersion et mise en oeuvre. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4003 . tel-00691209

**HAL Id: tel-00691209**

**<https://theses.hal.science/tel-00691209>**

Submitted on 25 Apr 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE

Présentée à

L'Université Jean MONNET de SAINT-ETIENNE

en vue de l'obtention du titre de

## DOCTEUR

### Spécialité " CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX "

par

### Yvong HUNG

**Nanocomposite élastomère-phosphate de zirconium lamellaire:  
Mécanismes de dispersion et mise en œuvre**

*Directeur de thèse : Professeur Christian CARROT*

*Co-directeur de thèse : Dr. Yvan CHALAMET*

*Coordinateurs MFP MICHELIN : Floriandre VOISIN, Bernard CANTALOUBE*

*Coordinateurs RHODIA : Dr. Laurent GUY, Sébastien NEBUT*

Date de soutenance : 30 Mars 2011 devant la commission d'examen :

M. Guo-Hua HU

M. René MULLER

Mme Jannick DUCHET-RUMEAU

M. Bernard CANTALOUBE

M. Laurent GUY

M. Christian CARROT

M. Yvan CHALAMET

Rapporteur - Professeur - Université de Nancy

Rapporteur - Professeur - Université de Strasbourg

Présidente - Professeur - INSA Lyon

Examineur - Société MFP MICHELIN

Examineur - Société RHODIA

Examineur - Professeur - Université de Saint-Etienne

Examineur - MdC - Université de Saint-Etienne



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'unité mixte Ingénierie des Matériaux Polymères sur le site de l'Université de Saint-Etienne (IMP@UJM). Il n'a pu aboutir que grâce à la collaboration de nombreuses personnes que je tiens à remercier à travers ces quelques lignes.

En premier lieu, mes sincères remerciements et ma gratitude vont à Christian CARROT, professeur et directeur du site stéphanois de l'IMP, pour son rôle en tant que directeur de thèse. A travers ces trois années, sa disponibilité, sa rigueur ainsi que son intérêt pour mon travail sans oublier son enthousiasme m'ont profondément marqués.

Je tiens à remercier Yvan CHALAMET, maître de conférence, en tant que co-directeur de thèse pour son implication au quotidien, ses précieux conseils et sa gentillesse qui ont contribué à la réussite de ce travail. Au-delà du cadre professionnel, j'ai également eu le plaisir de mieux les connaître au travers des nombreuses discussions cinématographiques, œnologiques, gastronomiques et culturelles.

Cette thèse fait partie d'un projet pluridisciplinaire avec une perspective industrielle et qui fait appel à différentes équipes académiques et plusieurs acteurs industriels. Mes remerciements vont à Floriandre VOISIN, Fabien GABAURIAUD et Norma NEGRETE, de la société Michelin, ainsi que Sébastien NEBUT, de la société RHODIA, pour leur aide, leur disponibilité et leur conseil avisé. Je remercie Eliane ESPUCHE et Jean-François GERARD pour leur aide toujours précieuse.

Je suis reconnaissant envers M. René MULLER, M. Guo-Hua HU et Mme Jannick DUCHET-RUMEAU ainsi que M. Bernard CANTALOUBE et M. Laurent GUY pour avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Un grand merci au futur docteur, Kévin Dal Pont pour cette collaboration enrichissante, du point de vue professionnel avec ces longues discussions « polymériques » mais également ces nombreuses situations insolites (merci à l'auto-stoppeuse) qui ont agrémentées notre parcours doctoral. Bonne continuation pour la suite... Une pensée aux doctorants des sites UCB (Mathieu, Florence, Floriane, Cé Guinto, Roland) et INSA (Ludivine, Abdoulaye, Maxime, Sérife).

Mes remerciements à Michel BOUQUEY, Badi TRIKI, pour leur disponibilité et leur aide durant les manip au RMX ainsi que Cyril, Jérôme, Inès et les doctorants du LIPHT pour leur accueil et leur gentillesse lors de mon séjour à Strasbourg.

Je remercie Isabelle ANSELME-BERTRAND du centre de microscopie électronique stéphanois, Ruben VERA du centre de diffractométrie Henri Longchambon et Annie RIVOIRE du centre technologique des microstructures pour leur aide et leur conseil durant les manip de caractérisation.

Je garderai un souvenir impérissable de mes 3 années passées au sein de l'IMP@UJM, scientifiquement et humainement enrichissantes. J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude envers Rachida, le personnel technique (MacGyver Gilles, Claude, Kiki, Mauricette, Caroline, Cyril) et administratif (Annette, Claudette) ainsi que Sylvie de l'UCB. Je suis reconnaissant de l'aide scientifique et de la disponibilité de chacun (Frédéric PROCHAZKA, Jean-Charles MAJESTE, Frédéric BECQUART, Benoît BLOTTIERE, Jacques GUILLET, Mohamed TAHA) et chacune (Corinne JEGAT, Nathalie MIGNARD) des membres permanents du laboratoire.

La vie de thésard n'est pas de tout repos, la présence au quotidien des anciens doctorants et post-docs (Julien, Sylvain, Loubna, Peichun, Hong, Yanchao), ceux encore présents (Tarik, Virgile, Marie, Céline, Merral, YiPing, Nidhal, Hichem, Shengmiao, Ouissam, Mohamed, Rémi) pour les nombreuses discussions et les différents découvertes gustatives ont été des moments agréables, encore merci à eux.

J'ai une pensée particulière pour Béatriz et Samira pour leur disponibilité et leur aide, elles qui m'ont supporté tout au long de ces 3 années intenses.

Un grand merci à Domenico pour sa gentillesse et ses cadeaux gastronomiques (en particulier le Chianti). Mes sincères remerciements à Imane pour m'avoir offert le plat à tajine tout droit venu du Maroc et ses nombreux gâteaux orientaux (merci également à ta maman pour son aide logistique)

Ce fut un grand plaisir de côtoyer mes collègues Cédric dit le toulousain et Frédéric dit le cycliste imaginaire. Les discussions, parfois houleuses et les apéros dînatoires ont été des moments de franche camaraderie qui m'ont permis de décompresser après les grosses journées de durs labeurs. Mes félicitations pour le maître brasseur pour ses bières artisanales.

Une dédicace particulière à mon collègue du bureau n°8, pour la variété et l'enthousiasme des discussions qui ont alimenté le quotidien, souvent de haute volée intellectuelle, quelquefois saugrenues illustrées par des expériences énigmatiques mais

toujours dans la bonne humeur. Merci également de la participation toujours pertinente de Frédéric P., Yvan, Jean-Charles, Marie, Cédric et Cyril à ces discussions.

Notre collaboration dans le cadre du congrès PPS au Canada a été un souvenir indélébile, un duo gagnant dans toutes les situations et surtout un banquier aux petits soins pour moi. Un grand merci à mes chefs pour m'avoir permis de participer et de m'aguerrir dans un congrès international.

Durant mon parcours, j'ai eu la chance et le plaisir de rencontrer des personnes formidables qui ont participé à mon épanouissement professionnel et personnel. Je tiens à remercier Ch'ti Olivia PERSYN, Lucile BRANCHE (bienvenue à Nathan), mes colocs camarguais (Anaïs, Blandine, Mickaël, Julien...), Christian et Rémi... Mes excuses pour ceux et celles que j'ai oublié.

Enfin j'aimerais bien évidemment remercier ceux et celles qui me côtoient et me supportent au quotidien par leur présence.

En premier lieu, mes colocs de la première heure, Saucisse et Simon toujours présents à mes cotés. Un plaisir et une fierté de vous connaître. Un clin d'œil à la famille POUTEAU (Saucissonnette, Robinho, Chloé, Christian et Sylvie). Un Merci à Laure pour ta gentillesse maladive et d'accepter toujours avec le sourire d'être la cible de mes blagues vaseuses. Une pensée affectueuse pour ta famille (Véro, Paul, Livou et les grand-parents) pour leur accueil chaleureux, la paëlla et la fèria. Un grand merci également à Ben, Sabine, Mary, P'tit Nico, Ambrouye, Chachouille, Fabien et Tom.

Un réel plaisir de te connaître Cloclo, pour nos virées organisée ou spontanée, nos parties d'échecs et nos éclats de rire. Un grand merci pour Pierrot et Emilie pour leur hospitalité à Roosevelt Island et une pensée pour l'ensemble de la bande clermontoise (Benny, Boulette, Papy, Sophy, Pistache, Thomas, Samos, Camille, P'tite Perrine, etc...) qui commence à accueillir la nouvelle génération. Bienvenus à Hugo et Ines en attendant que la crevette de Camille pointe le bout de son nez (Ah info de dernière minute !!... la crevette s'est transformée en Maxime, bienvenue à lui).

Merci à Damien pour tes leçons d'œnologie et de me faire partager tes connaissances (quoi que l'élève commence à dépasser le maître), les week-end à vendanger et les séances de

footing vivifiantes sur les bords du Rhône. Une délicate attention pour Julia, la plus grande journaliste du moment que je connaisse (ok, j'admets que j'en connais pas beaucoup).

Merci à Michoko et Priscilla de m'offrir leur hospitalité lorsque la SNCF fait grève et Gildas, avec qui j'ai gardé contact malgré la distance.

Un énorme remerciement à mes colocos lyonnais, Yann et Gwladys pour m'avoir accueilli malgré la grosse concurrence du lave-vaisselle.

El poilu, j'avoue que tu m'as bluffé par tes connaissances musicales et cinématographiques (bon après si j'avais moi aussi une telle barbe, je pourrai faire du bruit...). Je te souhaite de grandes réussites pour ta carrière artistique et celle de A\*Song.

La mamie Glad, merci pour ces délicieux moments de grâces, ces menus gastronomiques et ces discussions hautes en couleur ponctuées de fous rires maladifs. Merci de reconnaître tes torts quand... tu as tort !!! Que tes souhaits artistiques, professionnels et personnels se réalisent. J'ai une pensée particulière pour Mo, Sisi the Imperatore, Quenote et Noopy pour leur visite et leur sympathie.

Un salut amical à Gratien, malgré le peu de temps qu'il a passé à la coloc.

Une grande reconnaissance à mes deux colocos du moment Jérémy et Caitlin pour leur dévouement et leur aide afin que je puisse boucler cette #@\$\*|^ de thèse dans les meilleures conditions.

Merci Jérémy pour les apéros after work et les grosses rigolades toujours dans la bonne humeur mais également ton aide professionnelle. Une pensée pour Robin, Agathe, Nico, Mimie, Clémentine, Mathilde, Imke, Philippe, Cécile, Antoine, Laurence et tout tes potes que j'ai rencontré.

Thank you Caitlin from Portland for your friendship and your smile. My apologies for all my teases. I'm so happy to lose the dart game against Jérémy. I expect that you spend a great french trip with Jérémy and me. I plan to visit you as soon as possible. It was a pleasure to meet your family. A wink to Alison (well, I'm looking forward to taste your cooking), Lord Tim and Alison and Tim from Seattle for visiting us.

Enfin, je souhaite remercier et adresser mon affection à ma famille, mes parents, mes deux frères pour leur présence et leur soutien. Une grosse léchouille à mes magnifiques neveux Félix et Dennis. Désolé de ne pas vous voir suffisamment.

Un grand merci à tous ceux et celles qui viendront me soutenir lors de la présentation !!!

*Lorsqu'on a compris qu'il y a quelque chose que l'on ne comprend,  
on est en bonne voie pour comprendre au fond pas mal de chose...*

*(Jostein Gaarder)*

*Hey dude... Relax, take the apero!!!*



## **Nanocomposite élastomère-phosphate de zirconium : mécanismes de dispersion et mise en oeuvre**

### **Résumé :**

L'objectif de cette étude est l'élaboration de nanocomposite à base d'un élastomère de styrène et de butadiène (SBR) par l'ajout d'une dispersion aqueuse (slurry) de nanocharges lamellaires de phosphate de zirconium en phase  $\alpha$  ( $\alpha$ -ZrP ou ZrP). Les travaux s'attardent d'abord sur le mélange entre le SBR à l'état fondu et le slurry de ZrP en absence de traitement de surface. Différents stratégies d'élaboration sont ensuite envisagées afin d'améliorer la dispersion (intercalation-exfoliation) des feuillets de ZrP dans le matériau en couplant le traitement de surface du ZrP et les paramètres de mise en œuvre. Différents traitements de surface sont abordés avec l'utilisation d'un agent intercalant métallique ( $\text{Na}^+$ ), de deux intercalants alkylamines (propylamine, octadécylamine) et d'un agent d'exfoliation (hydroxyde de tétrabutylammonium). En parallèle, plusieurs procédés de mise en œuvre générant des écoulements complexes sont utilisés.

La complémentarité entre la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie mécanique (DTMA) permet d'obtenir une analyse multi-échelle de l'état de dispersion du ZrP et de proposer des scénarii décrivant les mécanismes de dispersion en fonction des paramètres étudiés. Un effort important est apporté pour la compréhension de la relation structure à l'échelle nanoscopique et les propriétés macroscopiques du matériau. Une étude comparative est ensuite proposée entre les valeurs expérimentales de l'effet de renforcement des matériaux et les prédictions des modèles Krieger-Dougherty et Halpi-Tsai.

**Mots clés :** nanocomposite, slurry, charge lamellaire  $\alpha$ -ZrP, SBR, mécanismes de dispersion, intercalation, exfoliation.



## **Melt compounding of elastomer-zirconium phosphate nanocomposite : mechanisms of dispersion and processing**

### **Abstract :**

This work focuses on the melt processing of nanocomposite materials obtained from a synthetic lamellar filler,  $\alpha$ -zirconium phosphate ( $\alpha$ -ZrP), dispersed within a synthetic rubber of the SBR type.

The first step is the melt compounding using aqueous slurry of  $\alpha$ -ZrP without any treatment. Following, several kinds of surface modifiers such as sodium cation, alkylamines and tetrabutylammonium hydroxide and different melt processing conditions are investigated to improve the level of dispersion of ZrP platelets into the matrix.

X-ray diffraction, transmission electron microscopy and dynamical mechanical method are used as a multi-scale analysis to quantify the state of dispersion of the filler within the nanocomposite. Several mechanisms of dispersion are described depend on the surface modifying treatment and the melt processing parameters and the structure-properties relationship are studied. A comparison between the material reinforcement and two models of predictions, Krieger-Dougherty and Halpin-Tsai are discussed.

**Keywords** : nanocomposite, slurry, ZrP lamellar filler, SBR, mechanisms of dispersion, intercalation, exfoliation.

# **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART</b>	<b>31</b>
<b>I.1 Charges lamellaires <math>\alpha</math>-Phosphate de Zirconium (<math>\alpha</math>-ZrP)</b>	<b>32</b>
I.1.1 Synthèse et préparation	32
I.1.2 Structure cristalline du $\alpha$ -ZrP	34
I.1.3 Propriétés d'échangeur d'ions	35
I.1.4 Traitement de surface des charges lamellaires	42
I.1.5 Capacité d'échange cationique (CEC)	44
<b>I.2 Elaboration des nanocomposites lamellaires</b>	<b>45</b>
I.2.1 Voie in-situ	45
I.2.2 Voie en phase solvant ou aqueuse	49
I.2.3 Voie fondue	52
I.2.4 Voie fondue avec utilisation d'agent de compatibilisation	65
I.2.5 Voie fondue avec utilisation d'une phase aqueuse de charges lamellaires	68
<b>I.3 Propriétés des matériaux nanocomposites</b>	<b>76</b>
I.3.1 Influence sur le comportement rhéologique	76
I.3.2 Influence sur le comportement mécanique en traction	82
I.3.3 Influence sur le comportement thermomécanique au-delà $T_g$	86
I.3.4 Modélisation du comportement thermomécanique	88
I.3.5 Influence sur les propriétés barrière	93
I.3.6 Influence sur les propriétés thermiques	98
I.3.7 Influence sur les propriétés optiques	100
<b>I.4 Conclusion</b>	<b>101</b>
<b>CHAPITRE II : PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES METHODES</b>	<b>102</b>
<b>II.1 La matrice élastomère SBR</b>	<b>103</b>
II.1.1 Analyse thermique	104
II.1.2 Comportement rhéologique	104
II.1.3 Spectrométrie dynamique en balayage de température autour de $T_g$	107
<b>II.2 Dispersion aqueuse (slurry) de charges lamellaires synthétiques <math>\alpha</math>-ZrP</b>	<b>108</b>
<b>II.3 Les intercalants ou agents d'interface</b>	<b>109</b>
<b>II.4 Les procédés d'élaboration</b>	<b>110</b>
II.4.1 Mélangeur Interne Rheomix	111
II.4.2 Micro-compounder bi-vis	112
II.4.3 Convergent capillaire	119
II.4.4 Mélangeur statique à pistons (RMX)	123
II.4.5 Mélangeur ouvert à cylindres	125
<b>II.5 Les outils de caractérisation</b>	<b>129</b>
II.5.1 Analyse structurale - Diffraction des rayons X	129

II.5.2 Analyse de la morphologie - Microscopie électronique à transmission	130
II.5.3 Comportement du matériau - Spectrométrie mécanique dynamique	131
II.5.4 Analyses complémentaires	131
<b>CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE DE SYSTEMES MODELES</b>	<b>134</b>
<b>III.1 Etude du modèle SBR/eau</b>	<b>135</b>
III.1.1 Protocole de mélangeage	135
III.1.2 Analyse de l'acte de mélange	136
III.1.3 Morphologie	138
III.1.4 Propriétés mécaniques en traction	141
III.1.5 Conclusion	143
<b>III.2 Elaboration d'un matériau SBR/ZrP sans traitement en mélangeur interne</b>	<b>145</b>
III.2.1 Protocole de mélange	145
III.2.2 Analyse de l'acte de mélangeage	146
III.2.3 Espace interfoliaire du ZrP dans le mélange	147
III.2.4 Morphologie	148
III.2.4 Distribution des tailles des particules de ZrP	150
III.2.5 Cinétique d'érosion	153
III.2.6 Comportement thermomécanique en régime dynamique	155
<b>III.3 Elaboration de mélanges en micro-compounder bi-vis</b>	<b>157</b>
III.3.1 Protocole de mélange	157
III.3.2 Résultats	158
<b>III.4 Conclusion</b>	<b>161</b>
<b>CHAPITRE IV : INFLUENCE D'UN AGENT D'« INTERCALATION »</b>	<b>163</b>
<b>IV.1 Effet de la substitution par un intercalant métallique sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP</b>	<b>165</b>
IV.1.1 Intercalation du slurry ZrP par Na <sup>+</sup>	165
IV.1.2 Distance interfoliaire du ZrP modifié Na <sup>+</sup>	165
IV.1.3 Comportement rhéologique des gels ZrP modifié Na <sup>+</sup>	167
IV.1.4 Elaboration de mélanges SBR/ZrP modifié par Na <sup>+</sup>	169
IV.1.5 Espace interfoliaire des mélanges SBR/ZrP modifié Na <sup>+</sup>	171
IV.1.6 Etat de dispersion et des morphologies associées	173
IV.1.7 Conclusion	174
<b>IV.2 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP - Influence de la nature de l'intercalant</b>	<b>175</b>
IV.2.1 Intercalation du slurry ZrP par l'intercalant amine	176
IV.2.2 Elaboration de mélanges SBR/ZrP modifiés intercalant amine	176
IV.2.3 Distance interfoliaire du ZrP modifié alkylamine	177
IV.2.4 Comportement rhéologique de la solution aqueuse ZrP modifié alkylamine	178
IV.2.5 Composition des mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP	179
IV.2.6 Analyse du mélangeage	180
IV.2.7 Espace interfoliaire dans le mélange	181
IV.2.8 Morphologie	182

IV.2.9 Mécanisme de dispersion du ZrP organophile dans la matrice	184
IV.2.10 Comportement thermomécanique des mélanges	185
IV.2.10-1 Comparaison avec le modèle de Krieger-Dougherty	186
IV.2.10-2 Comparaison avec le modèle de Halpin-Tsai	189
IV.2.11 Conclusion	192
<b>IV.3 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites</b>	
<b>SBR/ZrP - Influence du procédé de mise en oeuvre</b>	<b>193</b>
IV.3.1 Procédés de mélanges utilisés et caractérisation des écoulements	193
IV.3.2 Espace interfoliaire	197
IV.3.3 Morphologies	199
IV.3.4 Comportement thermomécanique des mélanges	205
IV.3.5 Conclusion	205
<b>IV.4 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites</b>	
<b>SBR/ZrP - Influence du taux d'intercalant</b>	<b>206</b>
IV.4.1 Intercalation du ZrP par la propylamine à différents taux de CEC	206
IV.4.2 Espace interfoliaire des gels aqueux PX-ZrP	207
IV.4.3 Mélanges avec la matrice SBR	208
IV.4.4 Distance interfoliaire des mélanges SBR/PX-ZrP	209
IV.4.5 Morphologies et état de dispersion du ZrP	210
IV.4.6 Comportement thermomécanique des mélanges	211
<b>IV.5 Conclusion</b>	<b>213</b>
 <b>CHAPITRE V : INFLUENCE D'UN AGENT D' « EXFOLIATION »</b>	 <b>215</b>
<b>V.1 Exfoliation du ZrP en phase aqueuse dans l'élaboration d'un mélange SBR/ZrP</b>	<b>217</b>
V.1.1 Préparation du ZrP en phase aqueuse par le TBA	217
V.1.2 Exfoliation du ZrP en phase aqueuse par le TBA	217
V.1.3 Mélanges SBR/ZrP élaborés à partir de ZrP exfolié en phase aqueuse	219
V.1.4 Espace interfoliaire dans les mélanges SBR/TBA56-ZrP	219
V.1.5 Morphologie et état de dispersion du ZrP	220
V.1.6 Mécanisme de dispersion associé	221
V.1.7 Comportement thermomécanique des mélanges SBR/ZrP par le TBA	222
<b>V.2 Effet d'un co-solvant dans l'élaboration de mélange SBR/ZrP modifié TBA</b>	<b>223</b>
V.2.1 Transfert du ZrP exfolié en phase aqueuse vers une phase solvant	223
V.2.2 Elaboration de mélanges SBR/ZrP à partir du ZrP exfolié en phase solvant	224
V.2.3 Espace interfoliaire	224
V.2.4 Morphologie et état de dispersion du ZrP	225
V.2.5 Mécanisme de dispersion associé	228
V.2.5 Comportement thermomécanique des mélanges	229
<b>V.3 Conclusion</b>	<b>231</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE...</b>	 <b>232</b>
<b>ET PERSPECTIVES</b>	<b>238</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>240</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>262</b>

## Table des illustrations

<i>Figure 1 : Comparaison de l'effet de renforcement entre un nylon 6 chargé MMT organophile et chargé fibres de verre en fonction de la teneur massique en charge. [Fornes'03]</i>	24
<i>Figure 2 : Structure multi-échelle des nanocharges lamellaires, exemple de la montmorillonite (MMT). [Boucard'04]</i>	25
<i>Figure 3: Schéma décrivant un composite (A) conventionnel, un nanocomposite (B) intercalé, (C) exfolié présentant une orientation préférentielle, (D) exfolié désordonné. [Lebaron'99]</i>	28
<i>Figure 4: Image MET illustrant la complexité des morphologies rencontrées (a) et (b) systèmes Polylactide/Mica [Maiti'02], (c) système nylon6 HMW/MMT organophile modifié ammonium quaternaire [Fornes'02], (d) et (e) systèmes PA6/ZrP [Alongi'10].</i>	28
<i>Figure 5 : Image MEB de (a) ZrP(3M), (b) ZrP(6M), (c) ZrP(9M) et (d) ZrP(12M) obtenus par la méthode en reflux. La valeur entre parenthèse désigne la concentration en <math>H_3PO_4</math>. [Sun'07]</i>	33
<i>Figure 6 : Image MEB de (a) ZrP(3M-200C-24h), (b) ZrP(6M-200C-24h), (c) ZrP(9M-200C-24h) et (d) ZrP(12M-200C-24h) obtenus par la méthode hydrothermale. Les valeurs entre parenthèse désignent respectivement la concentration en <math>H_3PO_4</math>, la température et la durée. [Sun'07]</i>	33
<i>Figure 7 : Image MEB de (a) ZrP(HF1), (b) ZrP(HF2), (c) ZrP(HF3) et (d) ZrP(HF4) obtenus en présence d'acide fluorhydrique. La valeur entre parenthèse désigne le rapport molaire <math>F/Zr^{4+}</math>. [Sun'07]</i>	33
<i>Figure 8 : Schéma de la structure lamellaire du <math>\alpha</math>-ZrP. L'épaisseur du feuillet mesure 0.63 nm et la distance interfoliaire initiale mesure 0.76 nm</i>	35
<i>Figure 9 : Schéma décrivant le mécanisme d'échange cationique de <math>Mg^{2+}</math> avec le ZrP par effet catalytique de <math>Na^+</math>. [Alberti'78]</i>	36
<i>Figure 10 : Distance interfoliaire en fonction du diamètre du contre-ion pour différentes formes hydratées du ZrP. [Alberti'78]</i>	37
<i>Figure 11 : Courbe de pH associée à l'échange ionique du ZrP pour différents ions métalliques alcalins. [Alberti'78]</i>	37
<i>Figure 12 : Distance interfoliaire en fonction du nombre de carbones sur la chaîne alkyl pour les alcools et les amines. [Costantino'79, Clearfield'85]</i>	39
<i>Figure 13 : Spectres DRX du ZrP modifié par la propylamine (gauche) et par l'octadécylamine (droite) à différents taux d'intercalation. [Dal Pont'10]</i>	40
<i>Figure 14 : Spectres DRX du ZrP modifié TBA à différents rapport molaire et mécanisme d'intercalation/exfoliation du ZrP par le TBA en phase aqueuse ou après séchage selon Sun et al. [Sun'07]</i>	41
<i>Figure 15 : Images MET de composite PET contenant 5% massique de ZrP avec un grandissement de (a) <math>\times 10000</math>, (b) <math>\times 50000</math>. [Brandão'05]</i>	42
<i>Figure 16 : Image MET d'un mélange polystyrène chargé ZrP (2% mass.) modifié propylamine. [Casciola'05]</i>	43
<i>Figure 17 : Spectres DRX du ZrP (a), et des systèmes époxy/ZrP avec une exfoliation médiocre (b), bonne exfoliation (c) et excellente exfoliation (d). [Sun'09]</i>	43

<i>Figure 18 : Illustration de la préparation de nanocomposite PAM/ZrP par exfoliation-adsorption et par intercalation via la polymérisation in-situ. [Zhang'07]</i>	44
<i>Figure 19 : Image MET (gauche) du système PAM/ZrP à 5% massique. Spectres DRX (droite) des systèmes PAM/ZrP à différentes concentrations massiques en ZrP (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%. [Zhang'07]</i>	44
<i>Figure 20 : Illustration des trois grandes voies de synthèse des polymères nanocomposites</i>	45
<i>Figure 21 : Procédure de préparation des échantillons pour contrôler le degré d'exfoliation du ZrP dans l'époxy. [Boo'07]</i>	46
<i>Figure 22 : Image MET des systèmes époxy/ZrP montrant (a) une faible exfoliation, (b) une exfoliation modérée, (c) une excellente exfoliation. Tous les échantillons contiennent la même concentration de ZrP (2% vol.) et d'intercalant. [Boo'07]</i>	46
<i>Figure 23 : Schéma réactionnel de la synthèse du poly(St-co-AEPPA)/ZrP. [Tai'10]</i>	47
<i>Figure 24 : Image MET du poly(St-co-AEPPA)/ZrP à faible grossissement (gauche) et à fort grossissement (droite). [Tai'10]</i>	47
<i>Figure 25 : Schéma de synthèse du système PET-co-DDP/ZrP. [Wang'09]</i>	48
<i>Figure 26 : Spectres DRX du (a) ZrP, (b) ZrP modifié par le diéthanolamine, (c) ZrP modifié par le diéthanolamine et l'octodécyltriméthylammonium, (d) le PET-co-DDP/ZrP. Image MET du PET-co-DDP/ZrP. [Wang'09]</i>	48
<i>Figure 27 : Image MEB des mélanges amidon de pois/ZrP à différentes concentrations massiques en ZrP (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). [Wu'09]</i>	49
<i>Figure 28 : Image MEB de la surface fracturée des mélanges PVA/ZrP à différentes concentrations massique en ZrP (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1). [Yang'09]</i>	50
<i>Figure 29 : Schéma de synthèse de nanocomposite par voie latex. [Wang'00]</i>	50
<i>Figure 30 : Image MET du SBR/AA-argile. (a) A faible grossissement, présence de feuillets agrégés. (b) A fort grossissement, présence de feuillets exfoliés et désordonnés. [Ma'04]</i>	51
<i>Figure 31 : Spectre DRX du SBR/AA-argile à différentes étapes du procédé d'élaboration. Schéma décrivant l'exfoliation des feuillets. [Ma'04]</i>	51
<i>Figure 32 : Image MET SBR/ZrP par l'aminopropyltriméthoxysilane (5% massique ZrP). [Dal Pont'10]</i>	52
<i>Figure 33 : Schéma décrivant l'approche thermodynamique de l'intercalation de l'espace interfoliaire par les chaînes de la matrice à l'état fondu selon Vaia et Giannelis. [Vaia'97]</i>	53
<i>Figure 34 : Carte d'énergie décrivant la dépendance de la variation d'énergie interne en fonction des paramètres de réactivité des feuillets (acide de Lewis, <math>\gamma_p^+</math> et base de Lewis <math>\gamma_p^-</math>) et du polymère (<math>\gamma_p^W = 42 \text{ mJ.m}^{-2}</math>) pour une argile modifié octadécylamine. [Vaia'97]</i>	54
<i>Figure 35 : Profils de vis utilisés dans la monovis (killion), la bi-vis corotative (Japan Steel Works, Low et Medium Shear à gauche), la bi-vis contrarotative à vis interpénétrée (Low, Medium, High Shear au centre), la bi-vis contrarotative à vis non interpénétrée (Low, Medium, High à droite). [Dennis'01]</i>	56
<i>Figure 36 : Clichés TEM pour quelques nanocomposites préparé à partir du PA6/15A pour différentes configurations de vis. [Dennis'01]</i>	57

<i>Figure 37 : Mécanismes proposés pour décrire la dispersion des lamelles dans la matrice durant le procédé en fondu. (a) illustre les interactions entre le traitement chimique et les conditions du procédé. (b) décrit le délaminage des lamelles sous l'action des contraintes de cisaillement. [Dennis'01]</i>	57
<i>Figure 38 : Cliché TEM illustrant le délaminage des lamelles sous l'action des contraintes de cisaillement</i>	57
<i>Figure 39 : Clichés TEM illustrant la morphologie des nanocomposites obtenus par (gauche) monovis, (droite) bi-vis. [Cho'01]</i>	58
<i>Figure 40 : Cliché TEM illustrant les morphologies des nanocomposites à base de MMT à 3.0% en masse (a) de PA6 HMW, (b) de PA6 MMW, (c) de LMW. [Fornes'01]</i>	59
<i>Figure 41 : Mécanisme décrivant les étapes de dispersion des feuillettes procédé en fondu : (a) Rupture des agglomérats de charges, (b) rupture des tactoïdes de lamelles, (c) délaminage des lamelles sous l'effet combiné des contraintes de cisaillement et de la diffusion des chaînes du polymère. [Fornes'01]</i>	59
<i>Figure 42 : Description de la structure des intercalants ammoniums quaternaires. [Schon'02]</i>	60
<i>Figure 43 : Image MET des systèmes SBR/OC<sub>1</sub> (gauche) et SBR/OC<sub>3</sub> (droite). [Schon'02]</i>	60
<i>Figure 44 : Image MET du SBR/OC2 après passage au mélange interne (gauche) et suivi d'un passage au mélangeur à cylindre (droite). [Schon'02]</i>	60
<i>Figure 45 : Structure chimique des intercalants organique 30B et 25A</i>	61
<i>Figure 46 : Spectres DRX en fonction du temps de recuit et de la température de recuit pour le système PA6/30B préparé par simple recuit sans cisaillement : (a) 14K/30, 250°C ; (b) 14K/30, 240°C ; (c) 14K/30, 230°C ; (d) 22K/30, 250°C ; (e) 22K/30, 240°C ; (f) 22K/30, 230°C ; (g) 48K/30, 250°C ; (h) 48K/30, 240°C ; (i) 48K/30, 230°C. Le temps de recuit est indiqué sur la courbe. [Kim'02]</i>	62
<i>Figure 47 : Effet de la contrainte de cisaillement maximale sur l'espace interfoliaire <math>d_{(001)}</math> pour différentes masses molaires de la matrice (gauche). Effet de la contrainte de cisaillement maximale <math>d_{(001)}</math> pour différentes températures pour un mélangeage de 6 min. [Kim'02]</i>	62
<i>Figure 48 : Energie d'interaction entre deux feuillettes d'argile en fonction de la distance interfoliaire <math>d</math> (gauche). Croquis décrivant la diffusion de la chaîne de polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile (droite). [Bousmina'06]</i>	63
<i>Figure 49 : Représentation schématique du mécanisme de dispersion des feuillettes d'argile dans une matrice polypropylène avec l'aide du PP-g-MA. [Kawasumi'97]</i>	65
<i>Figure 50 : Image MET d'un mélange PP/PP-g-MA/C18-MMT (70.8% massique PP, 21.9% massique PP-g-MA, 7.3% massique C18-MMT dont 4.77% inorganique). [Kawasumi'97]</i>	65
<i>Figure 51 : Image MET (x10000) des systèmes PP/PP-g-MA/MMT pour différentes concentration de PP-g-MA. [Lertwimolnun'05]</i>	66
<i>Figure 52 : Image MET (x100000) du système PP/PP-g-MA/MMT à 30% massique en PP-g-MA. [Lertwimolnun'05]</i>	67
<i>Figure 53 : Spectres DRX du système PP/PP-g-MA/MMT (80/15/5) pour différents temps de mélangeage (gauche) et pour différentes vitesses de vis (droite). [Lertwimolnun'05]</i>	67

<i>Figure 54 : Spectres du module élastique <math>G'</math> du système PP/PP-g-MA/MMT pour différents temps de mélangeage (gauche) et pour différentes vitesses de vis (droite). [Lertwimolnun'05]</i>	67
<i>Figure 55 : Spectre DRX du (a) mica non modifié, (b) du mica modifié PEA, (c) du mica modifié AT-PS. Images MET des systèmes (a) PS-PEA et (b) PS-AT-PS pour une concentration de 8% massique. [Hoffman'00]</i>	68
<i>Figure 56 : Schéma décrivant le procédé d'élaboration du système nylon6/MMT avec utilisation d'un slurry MMT non traité. [Hasegawa'03]</i>	69
<i>Figure 57 : Schéma décrivant le mécanisme du slurry MMT non traité dans la matrice nylon 6 pendant le procédé en voie fondue. [Hasegawa'03]</i>	69
<i>Figure 58 : Image MET du nylon 6/slurry MMT non traité présentant des feuillets exfoliés. [Hasegawa'03]</i>	69
<i>Figure 59 : Profil de vis utilisé dans le procédé d'extrusion bi-vis par injection d'eau pour la préparation du PA6/MMT. [Yu'05]</i>	70
<i>Figure 60 : Spectre DRX du MMT non traité et du MMT modifié organophile. Spectres DRX des systèmes nylon6/MMT (95/5) en présence et en absence d'eau pendant l'extrusion bi-vis. Spectres DRX des systèmes nylon6/MMT organophile (95/5) en présence et en absence d'eau pendant l'extrusion bi-vis. [Yu'05]</i>	71
<i>Figure 61 : Clichés MET pour les mélanges (a) et (b) PA6/MMT-prisitine 95/05, (c) et (d) PA6/MMT-water 95/05 avec une injection à 9 g/min et (e) et (f) PA6/OMMT 95/05. [Yu'05]</i>	71
<i>Figure 62 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion des feuillets MMT non traité avec le système d'injection d'eau dans le système PA6/MMT. [Fedullo'06]</i>	72
<i>Figure 63 : Schéma décrivant les étapes de préparation des échantillons pour cette étude et leur nomenclature. [Molajavadi'10]</i>	72
<i>Figure 64 : Spectre DRX de la MMT non traité (gauche). Spectres DRX de la matrice PA6 et des échantillons PA6/MMT avec une concentration de 2.7% massique (droite). [Molajavadi'10]</i>	73
<i>Figure 65 : Image MET du système (gauche a, b) PP/MA-g-PP/MMT/OMT en présence d'eau et du système (droite a, b) PP/MA-g-PP/OMMT en absence d'eau avec un prétraitement organophile du MMT. [Kato'04]</i>	74
<i>Figure 66 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion du MMT en une seule étape dans la matrice polypropylène. [Kato'04]</i>	75
<i>Figure 67 : Spectre du module élastique <math>G'</math> des systèmes PCL/MMT. La concentration massique en MMT est indiquée sur la figure. La courbe maîtresse est obtenue par application de la superposition temps-température à la température de référence de 55°C. [Krishnamoorti'97]</i>	77
<i>Figure 68 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique avec géométrie plan-plan et viscosité en fonction du gradient de cisaillement en rhéométrie capillaire pour des systèmes PA6/OMMT pour différentes valeurs de la masse moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]</i>	78
<i>Figure 69 : Spectre du module élastique <math>G'</math> en fonction de la fréquence de sollicitation pour la matrice PA6 et trois systèmes PA6/OMMT (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]</i>	78
<i>Figure 70 : Spectre du module élastique <math>G'</math> en fonction de la fréquence de sollicitation pour la matrice PS et les systèmes PS-PEA et PS-AT-PS. [Hoffman'00]</i>	79



Figure 71 : Spectre du module élastique $G'$ en fonction de la fréquence de sollicitation pour les systèmes PP/PP-g-MA/argile. Comparaison des modules $G'$ pour différents temps de mélange et différentes vitesses de rotation. [Lertwimolnun'04]	80
Figure 72 : Spectre du module élastique $G'$ en fonction de la fréquence de sollicitation pour des systèmes LLDPE/MA présentant différentes concentrations d'argile. [Durmus'07]	80
Figure 73 : Exemples de corrélation de la viscosité complexe $\eta^*$ en fonction de la fréquence de la sollicitation avec une loi de type puissance. [Wagener'03]	80
Figure 74 : Exemples de corrélation la viscosité complexe $\eta^*$ en fonction de la fréquence de la sollicitation avec une loi de type Carreau-Yasuda avec contrainte seuil. [Vergnes'10]	81
Figure 75 : Module de traction pour des systèmes époxy/ZrP pour différents états d'exfoliation. [Boo'07]	82
Figure 76 : Schéma décrivant la formation de liaisons hydrogène dans un PA6/MMT. [Ray'03]	82
Figure 77 : Effet de la concentration d'argile sur le module de traction sur des systèmes PA6/OMMT. [Alexandre'00]	83
Figure 78 : Module de rupture et contrainte limite d'élasticité en fonction du taux de MMT dans le mélange PA6/OMMT pour différentes masses moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]	83
Figure 79 : Allongement à la rupture en fonction du taux de MMT dans le mélange PA6/OMMT pour différentes masses moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]	84
Figure 80 : Module de Young et limite d'élasticité en fonction de la concentration de charge pour les mélanges MEC8 et MEC12 en fonction de la longueur de la chaîne alkyl (8 ou 12) et du taux de MA ( $E=2.9\%$ ou $H=4.2\%$ ). [Reichert'00]	85
Figure 81 : Module de Young et limite d'élasticité en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyl de l'intercalant avec (20H) ou sans compatibilisant. [Reichert'00]	85
Figure 82 : Variation du module élastique $E'$ et du facteur de perte en fonction de l'état de dispersion pour les systèmes SBR/OC1, SBR/OC2, SBR/OC3. [Schon'02]	86
Figure 83 : Spectre du module élastique $G'$ , visqueux $G''$ et du facteur de perte pour le mélange PA6/OMMT. [Fornes'03]	87
Figure 84 : Représentation spatial de la géométrie des charges de type fibrillaire ou plaquettaire	88
Figure 85 : Exemples d'erreurs commis lors de l'estimation du facteur de forme des feuillets dans les mélanges. [Fornes'03]	89
Figure 86 : Comparaison entre le module élastique $E'$ prédit dans le cadre du modèle de Halpin-Tsai en dynamique, le module élastique prédit à partir de la relation du modèle de Young et le module expérimental en fonction de la température. [Fornes'03]	91
Figure 87 : Effet de la fraction volumique de compactage maximum $\Phi_m$ de la charge sur le rapport des modules dans le cadre du modèle de Halpin-Tsai modifié. [Wu'04]	92
Figure 88 : Comparaison entre les valeurs de module mesurées expérimentalement et les modules prédits selon les modèles de Guth, Halpin-Tsai et Halpin-Tsai modifié sur les systèmes (a) SBR/argile et (b) NBR/argile. [Wu'04]	92

<i>Figure 89 : Schéma décrivant la notion de tortuosité et de chemin à parcourir entre un composite conventionnel et un nanocomposite lamellaire dans le cadre d'un modèle géométrique.</i>	93
<i>Figure 90 : Schéma décrivant l'effet d'orientation des feuillets S sur les propriétés barrière dans le cadre du modèle de Bharadwaj. [Bharadwaj'01]</i>	94
<i>Figure 91 : Perméabilité relative à l'air des mélanges acrylonitrile-butadiène/MMT en fonction de la fraction volumique de MMT. [Nah'02]</i>	94
<i>Figure 92 : Variation des coefficients de perméabilité à l'hélium, à l'oxygène et à l'azote en fonction de la température pour les mélanges PP/OMMT. [Villaluenga'07]</i>	95
<i>Figure 93 : Récapitulatif des modèles de prédiction des propriétés barrière pour les systèmes nanocomposites. [Sun'09]</i>	97
<i>Figure 94 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les modèles de prédiction de la perméabilité relative en fonction de la fraction volumique de charge et de l'état d'exfoliation. [Sun'09]</i>	96
<i>Figure 95 : Courbes d'ATG décrivant la stabilité thermique des mélanges styrène-co-AEPPA/ZrP. [Tai'10]</i>	98
<i>Figure 96 : Courbes d'ATG décrivant la stabilité thermique des mélanges amidon de pois/ZrP. [Wu'09]</i>	99
<i>Figure 97 : Spectre de transmittance UV-visible pour les mélanges PVA/MMT [Strawhecker'00] et les mélanges amidon de pois/ZrP [Wu'09]</i>	100
<i>Figure 98 : Image de la matrice époxy et des mélanges époxy/ZrP avec différents degrés d'exfoliation. [Boo'07]</i>	100
<i>Figure 99 : Courbe DSC de la matrice SBR</i>	104
<i>Figure 100 : Courbe d'ATG et stabilité thermique du SBR</i>	104
<i>Figure 101 : Spectres du module élastique, visqueux et de la viscosité complexe de la matrice SBR en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique pour les températures 60, 80, 90, 100, 110, 120, 140°C.</i>	105
<i>Figure 102 : Courbe maîtresse du module élastique et visqueux en fonction de la fréquence de sollicitation à la température de référence 80°C.</i>	106
<i>Figure 103 : Spectre du module élastique, visqueux et du facteur de perte en fonction de la température à partir d'une sollicitation en torsion rectangulaire en mode dynamique.</i>	107
<i>Figure 104 : Spectres DRX du slurry ZrP. [Dal Pont'10]</i>	108
<i>Figure 105 : Viscosité de l'eau (24.8°C) et du slurry ZrP en fonction du gradient cisaillement pour les températures 24.6, 29.3, 40.1, 53.1°C (du bas vers le haut).</i>	109
<i>Figure 106 : Photo du mélangeur interne et des rotors utilisés</i>	111
<i>Figure 107 : Schéma et photos décrivant le fonctionnement du micro-compounder bi-vis et le profil des vis coniques</i>	112
<i>Figure 108 : Schéma (coupe transversale des vis) décrivant la méthode d'estimation du gradient de cisaillement dans la zone des vis du micro-compounder bi-vis.</i>	113
<i>Figure 109 : Exemple de mesure de la pression en mode recirculation (SBR, introduction manuelle, 80°C, 80 trs/min)</i>	114

<i>Figure 110 : Exemple de stabilisation du couple en mode extrusion (introduction manuelle, 80 trs/min, 80°C) avant introduction du traceur granulé.</i>	115
<i>Figure 111 : Temps de séjour de la matrice SBR dans la zone des vis en fonction de la vitesse des vis à 80°C et à 100°C et en fonction des différents modes : recirculation en mode transitoire à 80°C (◆) et à 100°C (◇), recirculation en régime permanent à 80°C (▲) et à 100°C (△), extrusion à 80°C (▼) et à 100°C (▽).</i>	116
<i>Figure 112 : Q/V en fonction de la vitesse des vis à 80°C en fonction du mode de fonctionnement : recirculation en régime transitoire (◆), recirculation régime permanent (▲), extrusion en régime permanent (▲).</i>	
<i>Comparaison avec un modèle linéaire (- - -) et un modèle pseudo-plastique (—).</i>	118
<i>Figure 113 : Q/V en fonction de la vitesse des vis à 80°C en fonction du mode de fonctionnement : recirculation en régime transitoire (◇), recirculation régime permanent (△), extrusion en régime permanent (▽). Comparaison avec un modèle linéaire (- - -) et un modèle pseudo-plastique (—).</i>	118
<i>Figure 114 : Schéma du dispositif de rhéomètre capillaire</i>	119
<i>Figure 115 : Cartographie des lignes d'écoulement à l'entrée du capillaire en absence de filtre. [Goutille'01]</i>	120
<i>Figure 116 : Schéma du filtre</i>	121
<i>Figure 117 : Cartographie des lignes d'écoulement à l'entrée du capillaire en présence de filtre. [Goutille'01]</i>	122
<i>Figure 118 : Schéma décrivant le calcul du temps de séjour de la matière dans le convergent capillaire</i>	123
<i>Figure 119 : Schéma décrivant le fonctionnement du mélangeur RMX. [Bouquey'10]</i>	123
<i>Figure 120 : Cartographie décrivant la nature des écoulements dans le mélangeur RMX. [Bouquey'10]</i>	124
<i>Figure 121 : Courbe décrivant l'intensité du taux d'élongation dans le mélangeur RMX. [Bouquey'10]</i>	125
<i>Figure 122 : Schéma décrivant le volume de matière à l'entrée de l'élément de mélange</i>	125
<i>Figure 123 : Schéma décrivant le fonctionnement du mélangeur à cylindre</i>	125
<i>Figure 124 : Schéma décrivant la complexité de l'écoulement dans le mélangeur à cylindre dans la zone en amont des deux cylindres. [Agassant'01]</i>	126
<i>Figure 125 : Schéma décrivant la zone comprise entre les deux cylindres. [Agassant'01]</i>	127
<i>Figure 126 : Schéma décrivant les différents spectres de DRX en fonction de la structure des feuillets dans la matrice. [Vaia'97]</i>	129
<i>Figure 127 : Exemple d'éprouvette de traction</i>	132
<i>Figure 128 : Exemple de courbe couple et température en fonction du temps de mélangeage (20 trs/min, 17 min, 70% remplissage). Exemple de l'aspect du mélange à la sortie du mélangeur interne.</i>	136
<i>Figure 129 : Teneur en eau des mélanges SBR/eau à la sortie du mélangeur interne en fonction en fonction de la vitesse des rotors, du temps de mélangeage et du taux de remplissage</i>	137
<i>Figure 130 : Valeurs du couple des mélanges SBR/eau après stabilisation en fonction de la vitesse des rotors, du temps de mélangeage et du taux de remplissage.</i>	137

<i>Figure 131 : Valeurs du couple des mélanges SBR/eau après stabilisation et de la teneur en eau à la sortie du mélangeur interne en fonction de la composition initiale en SBR/eau.</i>	138
<i>Figure 132 : Exemples d'images MEB des mélanges SBR/eau pour différents paramètres de mélangeage (vitesse rotors/temps/remplissage) 20/25/50, 75/25/50, 20/17/50, 75/17/50, 20/25/70, 75/25/70, 20/17/70, 75/17/70.</i>	139
<i>Figure 133 : Distribution des surfaces des cavités pour différents paramètres de mélangeage (vitesse rotors/temps/remplissage) 75/17/50, 20/25/50, 20/17/70.</i>	140
<i>Figure 134 : Schéma décrivant l'analyse des propriétés mécaniques à partir d'un essai de traction et d'une courbe Contrainte vrai - allongement vrai.</i>	141
<i>Figure 135 : Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.</i>	142
<i>Figure 136 : Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.</i>	142
<i>Figure 137 : Valeurs du module de Young en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.</i>	142
<i>Figure 138 : Spectres du module élastique, visqueux et du facteur de perte d'un échantillon SBR/eau après élimination de l'eau en fonction de la température.</i>	143
<i>Figure 139 : Exemples de courbe représentant le couple et la température en fonction du temps de mélangeage (6, 10, 25 min).</i>	146
<i>Figure 140 : Photos des mélanges SBR/sZrP avant évaporation de la phase aqueuse. Obtention d'une poudre humide.</i>	146
<i>Figure 141 : Photo de mélange SBR/sZrP lorsque la phase aqueuse est éliminée</i>	147
<i>Figure 142 : Spectres DRX des mélanges SBR/sZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min</i>	147
<i>Figure 143 : Image MET des échantillons SBR/sZrP pour différents temps de mélange (a) et (b) 6 min, (c) et (d) 10 min, (e) et (f) 25 min, (g) et (h) 60 min et (i) et (j) 180 min.</i>	149
<i>Figure 144 : Courbe de distribution des longueurs des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min.</i>	152
<i>Figure 145 : Courbe de distribution des épaisseurs des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min.</i>	152
<i>Figure 146 : Courbe de distribution des facteurs de forme des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min.</i>	152
<i>Figure 147 : Evolution des populations de particules de ZrP à travers (a) les longueurs, (b) les épaisseurs et (c) les facteurs de forme en fonction du temps de mélangeage.</i>	153
<i>Figure 148 : Schéma décrivant le processus d'érosion des particules de ZrP sous l'effet de faibles forces hydrodynamiques générées durant le procédé de mélangeage.</i>	154
<i>Figure 149 : Comparaison entre la variation de l'épaisseur moyenne des particules de ZrP en fonction du temps adimensionné et les modèles linéaire et exponentiel.</i>	155

<i>Figure 150 : Spectres du module élastique pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.</i>	156
<i>Figure 151 : Spectres du module de perte pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.</i>	156
<i>Figure 152 : Spectres du facteur de perte pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.</i>	156
<i>Figure 153 : Evolution du couple et de la température en fonction du temps de mélangeage en mode recirculation pour le système SBR/sZrP.</i>	158
<i>Figure 154 : Spectres DRX du slurry ZrP (a) et des mélanges obtenus en mode re-circulation (b) et en mode extrusion (c).</i>	159
<i>Figure 155 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en micro-compounder bi-vis en recirculation.</i>	160
<i>Figure 156 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en micro-compounder bi-vis en extrusion.</i>	160
<i>Figure 157 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en mélangeur interne pour une vitesse des rotors fixée à 80 trs/min (<math>45\text{ s}^{-1}</math>).</i>	161
<i>Figure 158 : Spectres DRX des slurries ZrP modifié en fonction des différents acides.</i>	166
<i>Figure 159 : Mécanisme proposé pour décrire l'augmentation de la distance interfoliaire dans le cadre de la modification du slurry ZrP par l'attaque acido-basique en accord avec Alberti et al. [Alberti'76, Alberti'78]</i>	166
<i>Figure 160 : Courbe déformation - contrainte pour le ZrP modifié HCl et ZrP modifié <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>. Présence d'un seuil d'écoulement.</i>	167
<i>Figure 161 : Courbe déformation - contrainte pour le ZrP modifié HCl. Variation du comportement en fonction de la contrainte appliquée à proximité de la contrainte <math>\tau_y</math></i>	168
<i>Figure 162 : Spectres du module élastique et visqueux du ZrP modifié HCl et du ZrP modifié <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique.</i>	168
<i>Figure 163 : Procédure de mélangeage des systèmes SBR/ZrPacide au mélangeur interne soit le ZrPacide est introduit directement dans le mélangeur interne soit il est cisailé au préalable dans l'ultraturrax avant son introduction dans le mélangeur interne.</i>	169
<i>Figure 164 : Evolution du couple et de la température pour les mélanges SBR/ZrPacide en fonction du temps de mélangeage</i>	170
<i>Figure 165 : Spectres DRX des mélanges SBR/ZrPacide en fonction de l'acide utilisé et de la présence ou non d'une étape à l'ultraturrax.</i>	171
<i>Figure 166 : Images MET des mélanges SBR/ZrPacide en fonction de l'acide utilisé et de la présence ou non d'une étape à l'ultraturrax (a) et (b) HCl sans ultraturrax, (c) et (d) HCl avec ultraturrax, (e) et (f) <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> sans ultraturrax, (g) et (h) <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> avec ultraturrax, (i) et (j) <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> sans ultraturrax, (k) et (l) <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> avec ultraturrax.</i>	173
<i>Figure 167 : A droite, spectres DRX du slurry ZrP, du P100-ZrP et du O56-ZrP. A gauche, schéma décrivant les différents états de conformation de la propylamine de l'espace interfoliaire en fonction du taux d'échange. [MacLachlan'92]</i>	177

Figure 168 : Courbe déformation - contrainte pour le P100-ZrP. Présence d'une contrainte au seuil d'écoulement.	178
Figure 169 : Courbe déformation - contrainte pour le P100-ZrP. Variation du comportement en fonction de la contrainte appliquée à proximité de la contrainte $\tau_y$ .	178
Figure 170 : Spectres des modules élastique et visqueux du P100-ZrP en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique.	179
Figure 171 : Evolution du couple et de la température pour les mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP	180
Figure 172 : Photo des mélanges SBR/P100-ZrP09 et SBR/O56-ZrP06. Observation de la référence du mélange par transparence.	181
Figure 173 : Spectres DRX (gauche) du P100-ZrP et du mélange SBR/P100-ZrP09. Spectres DRX (droite) du O56-ZrP et du mélange SBR/O56-ZrP06.	181
Figure 174 : Images MET du mélange SBR/P100-ZrP.	182
Figure 175 : Courbe de distribution des longueurs, épaisseurs et des facteurs de forme des tactoïdes du mélange SBR/P100-ZrP09.	183
Figure 176 : Images MET des mélanges SBR/O56-ZrP06	184
Figure 177 : Spectres du module élastique, visqueux et du facteur de perte du SBR et des mélanges SBR/sZrP180, SBR/P100-ZrP09 et SBR/O56-ZrP06.	185
Figure 178 : Module élastique relatif (gauche) et facteur de perte relatif (droite) des mélanges à base de slurry ZrP, P100-ZrP09 et O56-ZrP06 en fonction de la fraction volumique de ZrP et de l'intercalant.	186
Figure 179 : Approche des sphères de volume exclu proposé par Baravian et al. [Baravian'09]	187
Figure 180 : Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et les modèles de K-G pour des charges minérales de forme sphérique avec (O) $\Phi_{sphère}$ , (X) $\Phi_{sphère\ modifiée}$ selon la miscibilité de l'intercalant, (- -) modèle K-D ( $\Phi_m=0.62$ et $[\eta]=2.5$ ) et (—) K-D ( $\Phi_m=0.62$ et $[\eta]=3.4$ ).	188
Figure 181 : Spectres du module élastique de la matrice SBR, du SBR/O56-ZrP06 et du mélange SBR/Oda.	189
Figure 182 : Schéma décrivant la composition de la sphère de volume exclu dans le cas du ZrP non modifié, du ZrP modifié propylamine, du ZrP modifié octadécylamine et de l'octadécylamine seule.	189
Figure 183 : Comparaison entre le spectre du module élastique SBR/P100-ZrP09 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.	190
Figure 184 : Comparaison entre le spectre du module élastique SBR/O56-ZrP06 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.	190
Figure 185 : Comparaison entre l'orientation possible des feuillets induite par la mise en forme des échantillons analysés en DTMA et en MET.	190
Figure 186 : Comparaison des caractéristiques d'écoulement en fonction de l'intensité mécanique générée et du temps de séjour de la matière dans le procédé.	197
Figure 187 : Spectres DRX (a) du P100-ZrP et des mélanges SBR/P100-ZrP09 (b) échantillon témoin, (c) MI50, (d) Cap1, (e) Cap4, (f) RMX25, (g) RMX80, (h) Minilab, (i) MC50.	198

<i>Figure 188 : Spectres DRX (a) du P100-ZrP et des mélanges SBR/P100-ZrP09 (b) échantillon témoin, (c) MI50, (d) Cap1, (e) Cap4, (f) RMX25, (g) RMX80, (h) Minilab, (i) MC50.</i>	199
<i>Figure 189 : Image MET de la série SBR/P100-ZrP09 avec les différents procédés de mise en œuvre.</i>	200
<i>Figure 190 : Courbe de distribution des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes de la série SBR/P100-ZrP09 pour les mélanges Cap1, MC50, MI50 et RMX80.</i>	202
<i>Figure 191 : Image MET de la série SBR/O56-ZrP06 avec les différents procédés de mise en œuvre.</i>	204
<i>Figure 192 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour le mélange SBR/P100-ZrP09 avec les procédés MI50, Cap4, RMX80, Minilab et MC50.</i>	205
<i>Figure 193 : Spectres DRX du slurry ZrP, du P19-ZrP, du P40-ZrP et du P100-ZrP</i>	207
<i>Figure 194 : Exemple de courbe décrivant le couple et la température en fonction du temps de mélangeage (mélange SBR/P19-ZrP09).</i>	208
<i>Figure 195 : Spectres DRX du P19-ZrP, P40-ZrP, P100-ZrP et des mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.</i>	209
<i>Figure 196 : Image MET des mélanges (a) SBR/P19-ZrP09, (b) SBR/P19-ZrP28, (c) SBR/P40-ZrP02, (d) SBR/P100-ZrP26.</i>	210
<i>Figure 197 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.</i>	211
<i>Figure 198 : Spectres du module visqueux en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.</i>	212
<i>Figure 199 : Spectres du facteur de perte en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26. Facteur de perte relatif en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.</i>	212
<i>Figure 200 : Spectres DRX du (a) ZrP, (b) du TBA56-ZrP sous film mylar et du TBA56-ZrP en phase aqueuse à différents stades de dessèchement : (c) à 2 min, (d) à 5 min.</i>	218
<i>Figure 201 : Image MET du TBA56-ZrP en phase aqueuse.</i>	218
<i>Figure 202 : Spectres DRX des mélanges SBR/TBA56-ZrP</i>	219
<i>Figure 203 : Image MET des mélanges (a) SBR/TBA56-ZrP06, (b) SBR/TBA56-ZrP16.</i>	220
<i>Figure 204 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion du ZrP dans les mélanges SBR/TBA56-ZrP.</i>	221
<i>Figure 205 : Spectres du module élastique en fonction de la température de la matrice SBR et des mélanges SBR/TBA56-ZrP. Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et la prédiction du modèle de K-D selon l'approche de Baravian et al. [Baravian'09]</i>	222
<i>Figure 206 : Facteur de perte en fonction de la température de la matrice SBR et des mélanges SBR/TBA56-ZrP. Facteur de perte relatif des mélanges en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.</i>	222
<i>Figure 207 : Spectres DRX (gauche) du slurry ZrP, du TBA56-ZrP (phase aqueuse) et du 1M2PTBA56-ZrP (phase 1M2P). Spectres DRX (droite) des mélanges SBR/TBA56-ZrP06 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04.</i>	225
<i>Figure 208 : Images MET du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04.</i>	225

<i>Figure 209 : Courbe de distribution des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes pour les mélanges SBR/1M2PTBA56-ZrP04 et SBR/P100-ZrP09.</i>	226
<i>Figure 210 : Mécanisme associé la dispersion du ZrP lors l'élaboration du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04 en voie fondue.</i>	228
<i>Figure 211 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour la matrice SBR et les mélanges SBR/TBA56-ZrP06, SBR/TBA56-ZrO06 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04. Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et la prédiction du modèle de K-D selon l'approche de Baravian et al. [Baravian'09]</i>	230
<i>Figure 212 : Comparaison entre le spectre du module élastique du SBR/1M2PTBA56-ZrP04 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.</i>	230
<i>Figure 213 : Spectres du facteur de perte en fonction de la température pour la matrice SBR et les mélanges SBR/TBA56-ZrP06, SBR/TBA56-ZrP16 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04. Facteur de perte relatif des mélanges en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.</i>	230



## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Le concept de composite nanochargé à structure lamellaire (LNC « Layered Nano Composite » ou LNH « Layered Nano Hybrid ») à propriétés renforcées a connu un fort engouement depuis la fin des années 80. De nombreuses activités de recherche ont été menées dans ce secteur notamment grâce à l'intérêt et au potentiel que peut susciter le domaine des nanosciences. Les études initiées par le centre R&D de TOYOTA [Okada'87] ont permis une avancée dans l'obtention de ces matériaux de nouvelle génération (fig. 1). Elles ont montré qu'en incorporant une faible quantité de montmorillonite (MMT), charge minérale de la famille des argiles, aux polymères de type polyamide, il était possible de développer des performances sans commune mesure avec les composites dits conventionnels.

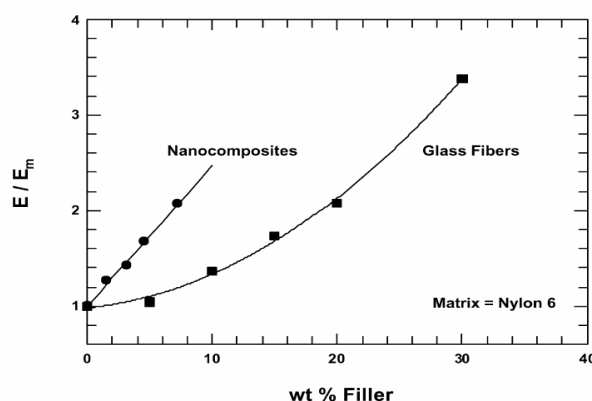


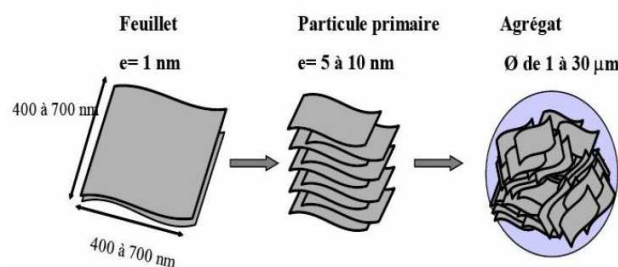
Figure 1 : Comparaison de l'effet de renforcement entre un nylon 6 chargé MMT organophile et chargé fibres de verre en fonction de la teneur massique en charge. [Fornes'03]

Depuis ces travaux, un large éventail de matrices polymères, allant des thermoplastiques en passant par les thermodurcissables sans oublier la famille des élastomères a été étudié. En conséquence, la bibliographie foisonne de publications diverses et variées sur cette thématique.

Le concept et l'idée initiale des composites particuliers sont basés sur l'amélioration des propriétés des polymères par une phase dispersée rigide de taille micronique. En effet, l'emploi des matériaux polymères dans les domaines d'application où leurs propriétés intrinsèques ne peuvent rivaliser avec les autres matériaux (métaux, céramique, matériaux de structure, etc...) exige d'imaginer des solutions comme les mélanges de polymères ou les composites à charge renforçante. Malheureusement, pour obtenir des degrés de performance remarquables, il est parfois nécessaire de « doper » le polymère avec de grandes quantités de charge (par exemple 60% en poids du matériau pour la résistance au feu). La perte de

propriétés propres à la matrice (allongement à la rupture) qui en résulte est rédhibitoire. Les nanocomposites utilisant des charges nanométriques, notamment celles qui présentent une anisotropie de forme, permettent de répondre à cette problématique car ils nécessitent peu de charge pour obtenir les propriétés fonctionnelles désirées grâce à leur grande surface spécifique. Néanmoins, cela impose de contrôler l'état de dispersion et l'interface avec la matrice.

La possibilité d'obtenir ce type de matériaux est tributaire de la capacité à introduire les charges dans la matrice en maintenant leur dimension nanométrique pour profiter de leur grande surface spécifique liée à l'organisation particulière des charges lamellaires. Elles présentent en effet une structure en feuillets dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre tandis que leur dimension latérale s'étend de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres (fig. 2). Les facteurs de forme  $\alpha$  (rapport entre la dimension latérale et l'épaisseur) sont compris entre 100 à 500 et peuvent exceptionnellement atteindre 4000 [Sun'06]. Cette propriété est intéressante dans les applications de couches barrières où les feuillets font office d'obstacle à la diffusion. Les nanocharges les plus couramment citées sont les argiles dont fait partie la montmorillonite.



**Figure 2 : Structure multi-échelle des nanocharges lamellaires, exemple de la montmorillonite (MMT).**  
[Boucard'04]

La difficulté réside dans la séparation des feuillets au sein de la matrice pour développer la plus grande interface possible qui gouverne au final les propriétés macroscopiques du matériau. D'autre part, les charges lamellaires sont hydrophiles tandis que la majorité des matrices polymères sont de type hydrophobe. Il est donc nécessaire de procéder à un traitement de ces charges pour les rendre hydrophobes. On parle alors de charges organophiles. De nombreux travaux ont proposé des agents d'intercalation/exfoliation variés en fonction de la nature du polymère. Pour les polyoléfines, le recours à un agent compatibilisant (type anhydride maléique) est également nécessaire. Le tableau 1 recense une liste non exhaustive des travaux proposés dans la littérature sur ce sujet tandis que le tableau 2 décrit les différentes applications des nanocomposites en fonction des propriétés visées.

Polyamide	[Okada'87], [Limin'99], [Hasegawa'99], [Varlot'01], [Fornes'02], [Tanaka'02], [Yoon'02], [Yu'03], [Yu'05], [Fornes'04], [Incarnato'04], [Shah'04], [Dasari'05], [Arthur'06], [Xikui'06], [Picard'07], [Russo'07], [Aniwat'08], [Peurton'08], [Terumasa'09], [Zhang'07], [Alongi'10]
Styrénique	[Vaia'95], [Hoffman'00], [Shuichi'04], [Fu'05]
Polyoléfine	[Hasegawa'98], [Lee'00], [Reichert'00], [Kim'01], [Reichert'01], [Solomon'01], [Wang'03], [Boucard'03], [Boucard'04], [Lee'04], [Lertwimolnun'04], [Utracki'04], [Dazhu'05], [Haoqun'05], [Lertwimolnun'06], [Vermogen'05], [Vermogen'06], [Emre'07], [Xu'09], [Alongi'10]
Polyester	[Yangchuan'99], [Sinha Ray'02], [Mirosław'06], [Brandaõ'06], [Wang'09], [Alongi'10]
Thermodurcissable	[Xavier'02], [Becker'03], [Park'03], [Osman'04], [Kim'05], [Sue'03], [Boo'07], [Sun'07], [Boo'07]
Elastomère	[Zhang'00], [Yizhon'00], [LeBaron'01], [Mousa'01], [Yen'01], [Changwoon'02], [Schön'02], [Usuki'02], [Young-Wook'02], [Arroyo '03], [Chanwoon'03], [Jin-Tae'03], [Lopez-Manchado'03], [Privalko'03], [Varghese'03], [Varghese'04], [Ma'04], [Karger-Kocsis'04], [Gatos'04], [Susmita'04], [Teh'04], [Zheng'04], [Zhang'05], [Susmita'05], [Wang'05], [Yiqing'05], [Qing-Xiu'06], [Wang'05], [Qin-Xiu'07], [Ramorino'07], [Zhu'07]

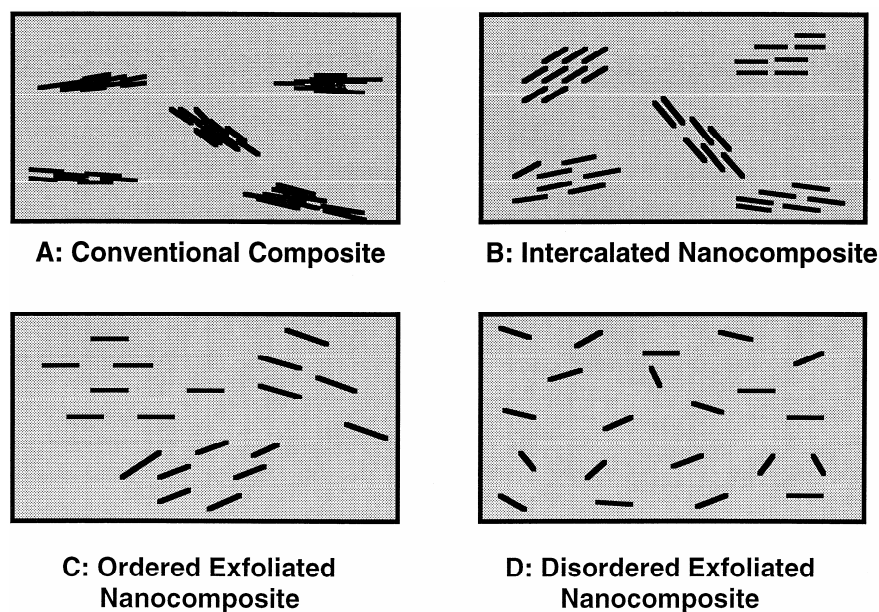
**Tableau 1 : Exemples de travaux sur les nanocomposites lamellaires en fonction de la nature de la matrice polymère**

Polymer matrix	Nanoparticle	Property improvement	Application	Company and/or product trade name
Polyamide 6	Exfoliated clay	Stiffness	Timing belt cover: automotive	Toyota/Ube
TPO (thermoplastic polyolefin)	Exfoliated clay	Stiffness/strength	Exterior step assist	General Motors
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Tennis rackets	Babolat
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Hockey sticks	Montreal: Nitro Hybtonite®
Polyisobutylene	Exfoliated clay	Permeability barrier	Tennis balls, tires, soccer balls	InMat LLC
SBR, natural rubber, polybutadiene	Carbon black (20–100 nm: primary particles)	Strength, wear and abrasion	Tires	Various
Various	MWCNT	Electrical conductivity	Electrostatic dissipation	Hyperion
Unknown	Silver	Antimicrobial	Wound care/bandage	Curad®
Nylon MXD6, PP	Exfoliated clay	Barrier	Beverage containers, film	Imperm™: Nanocor
SBR rubber	Not disclosed	Improved tire performance in winter	Winter tires	Pirelli
Natural rubber	Silver	Antimicrobial	Latex gloves	
Various	Silica	Viscosity control, thixotropic agent	Various	
Polyamides nylon 6, 66, 12	Exfoliated clay	Barrier	Auto fuel systems	Ube

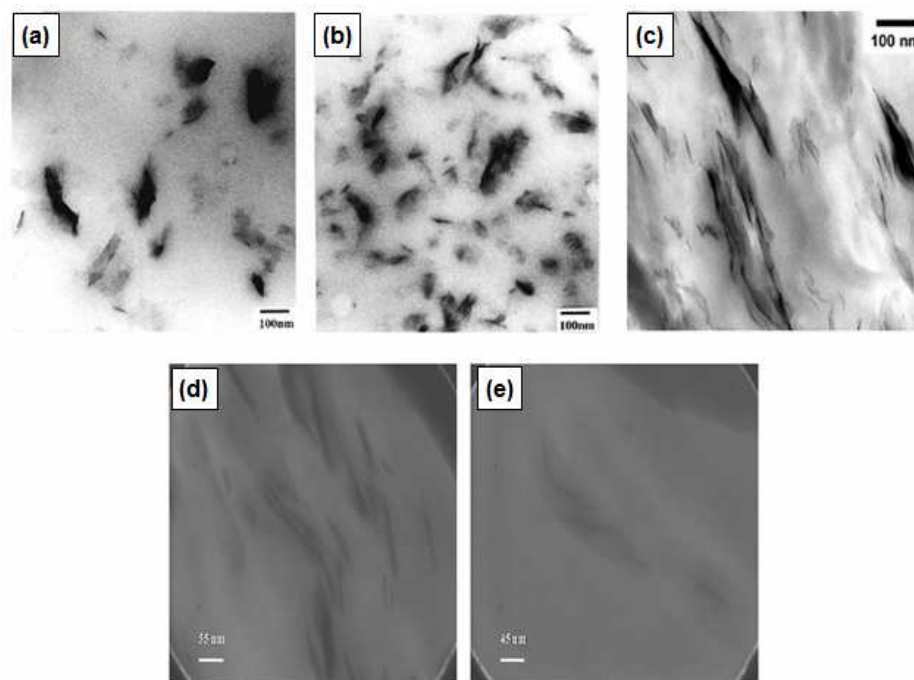
**Tableau 2 : Exemple de nanocharges utilisées dans les nanocomposites en fonction des propriétés fonctionnelles visées. [Paul'08]**

L'autre aspect déterminant dans l'obtention des nanocomposites concerne la stratégie d'élaboration avec trois méthodes principales recensées. La polymérisation in-situ consiste à séparer les feuillets de la charge pendant la polymérisation des monomères dans l'espace interfoliaire. Un autre moyen est l'utilisation de solvant vecteur du polymère pour sa diffusion à l'intérieur de l'espace interfoliaire. Le solvant est ensuite éliminé du système. La troisième méthode est l'intercalation de l'espace interfoliaire par les chaînes du polymère à l'état fondu au moyen d'outils de mélange appropriés. De nombreux travaux se sont intéressés à l'influence des conditions de mélange à l'état fondu sur l'intercalation/exfoliation des feuillets, parfois fondamentaux comme ceux de Vaia et al. **[Vaia'95]** pour l'étude des phénomènes de transport de masse et de diffusion des macromolécules et ceux de Cho et al. **[Cho'01]**, Dennis et al. **[Dennis'01]** pour l'influence des paramètres de transformation et des contraintes de cisaillement générées à l'état fondu.

De manière générale, la nature de l'interface charge/matrice et l'état de dispersion de la charge dans la matrice sont des paramètres indissociables pour l'obtention de performances. Plus la dispersion est fine, plus l'interface développée est grande. Si dans le cas des composites conventionnels, l'interface créée reste limitée, avec les nanocomposites lamellaires, la dispersion nanométrique de la charge couplée à son anisotropie accroît l'interface disponible. Plusieurs cas sont décrits dans la littérature suivant l'état de dispersion comme l'illustre la figure 3. Dans le cas du composite conventionnel (fig. 3A) les macromolécules de la matrice ne pénètrent pas l'espace interfoliaire. Ce cas est observé lorsque la surface des feuillets n'est pas organophile. Lorsque l'espace interfoliaire est accessible aux macromolécules sans séparation des feuillets (fig. 3B), on parle de nanocomposite intercalé avec la présence de particules primaires (tactoïde) composée de plusieurs feuillets. Les schémas (fig. 3C) et (fig. 3D) décrivent la situation où les macromolécules ont séparé les feuillets en pénétrant l'espace interfoliaire. La matrice et les feuillets développent alors la plus grande interface possible. Ces deux dernières situations se différencient par l'état d'orientation des feuillets, nécessaire pour certaines applications comme les propriétés barrière. Les différents cas cités sont des situations idéales et on observe plutôt une combinaison de morphologies plus ou moins complexes comme l'illustre les différents exemples de la figure 4.



**Figure 3:** Schéma décrivant un composite (A) conventionnel, un nanocomposite (B) intercalé, (C) exfolié présentant une orientation préférentielle, (D) exfolié désordonné. [Lebaron'99]



**Figure 4:** Image MET illustrant la complexité des morphologies rencontrées (a) et (b) systèmes Poly lactide/Mica [Maiti'02], (c) système nylon6 HMW/MMT organophile modifié ammonium quaternaire [Fornes'02], (d) et (e) systèmes PA6/ZrP [Alongi'10].

Dans le domaine des charges minérales à structure lamellaire, les nanocharges les plus couramment citées sont la famille des argiles dont fait partie la montmorillonite. Mais depuis peu, les hydroxydes lamellaires mais surtout le phosphate de zirconium rencontrent un intérêt croissant en tant que charges synthétiques. Le sujet de cette étude porte sur l'utilisation du phosphate de zirconium en phase  $\alpha$  ( $\alpha$ -ZrP) comme nanocharge lamellaire dans l'élaboration

de nanocomposite à matrice élastomère de type styrène-butadiène (SBR). Si la montmorillonite est largement utilisée comme nanocharge pour l'élaboration de nanocomposite, elle le doit à sa grande capacité d'échange ionique (CEC : Cationic Exchange Capacity). Cette propriété permet de modifier l'espace interfoliaire pour améliorer la compatibilité avec les matrices polymères pour la plupart hydrophobes. D'autre part, l'abondance et le faible coût de la montmorillonite comme pour toute la famille des argiles leur offre un potentiel inégalé en terme de diffusion. L'argile se trouve à l'état naturel et nécessite pour son utilisation une étape de purification. La distribution de taille des particules et le facteur de forme sont par conséquent difficilement contrôlables et souvent tributaires de la zone d'où l'argile est extraite. Au contraire, le  $\alpha$ -ZrP monohydraté,  $\text{ZrP}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est une nanocharge lamellaire synthétique. Elle possède une plus grande capacité d'échange ionique que la montmorillonite, une distribution de taille plus fine et un facteur de forme qui peuvent être contrôlés durant le procédé de synthèse.

Supporté par le pôle de compétitivité AXELERA implanté en région Rhône-Alpes, le sous-projet SP1.2 du projet DURAMAT s'inscrit dans une thématique d'élaboration de matériaux ayant un impact réduit sur l'environnement en combinant le savoir-faire et l'expertise des différents acteurs académiques (CNRS, IMP@UJM, IMP@UCB) et industriels (MICHELIN, RHODIA) à travers le développement d'un matériau nanocomposite à hautes propriétés barrière aux gaz pour une application pneumatique. L'objectif industriel est la substitution de la gomme interne du pneumatique actuellement utilisée par un matériau nanocomposite ayant des propriétés barrière aux gaz accrues et dont l'enjeu environnemental est la réduction et l'optimisation de la consommation énergétique des véhicules. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. L'objectif de cette thèse est d'étudier les conditions d'élaboration en voie fondue d'un matériau nanocomposite à partir d'un copolymère statistique styrène-butadiène (SBR) et d'une dispersion aqueuse de phosphate de zirconium lamellaire (slurry ZrP) en apportant des réponses aux questions suivantes :

1. L'obtention de mélange SBR/ZrP est-il possible à partir d'une stratégie originale combinant le procédé en voie fondue et l'utilisation d'une charge minérale sous forme de dispersion aqueuse malgré les propriétés physico-chimiques et rhéologiques très éloignées ?
2. Comment améliorer l'état de dispersion de la charge minérale et aboutir à séparer individuellement les feuillets et quels sont les mécanismes associés.
3. Déterminer l'effet de causalité entre la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés macroscopiques du matériau.

Ce travail tentera de répondre à ces questions au cours de cinq chapitres. L'état actuel du développement des nanocomposites sera présenté dans le chapitre I. La description des matériaux utilisés, des procédés d'élaboration des matériaux et de caractérisation de l'état de dispersion fera l'objet du chapitre II. On développera ensuite l'étude de systèmes modèles Eau/SBR et slurry ZrP/ SBR dans le chapitre III. Le travail décrit dans le chapitre IV s'intéressera sur la nécessité de recourir à un traitement de surface du slurry ZrP pour améliorer l'état de dispersion des feuillets en évoquant différents paramètres comme la nature hydrophile/organophile de l'intercalant, les outils de mise en œuvre et la concentration de l'agent intercalant. Le chapitre V conclut le travail par l'utilisation d'un agent d'exfoliation des lamelles de ZrP d'abord en phase aqueuse puis en phase organique avant le transfert des feuillets exfoliés dans la matrice SBR par voie fondue.



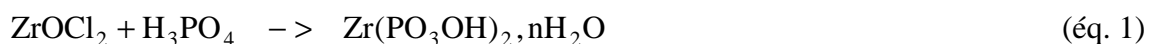
## **CHAPITRE I : ETAT DE L'ART**

## CHAPITRE I : Etat de l'art

### I.1 Charges lamellaires $\alpha$ -Phosphate de Zirconium ( $\alpha$ -ZrP)

#### I.1.1 Synthèse et préparation

La forme amorphe  $\alpha$ -ZrP est obtenue par mélange d'une solution aqueuse de chlorure de zirconyle octahydraté (ou oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en présence d'excès d'acide phosphorique (éq. 1). La forme cristalline est ensuite obtenue par reflux en présence d'acide fort tel que HF, HCl ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le degré de cristallinité et la formation de la structure plaquettaire varient avec la durée de l'étape de reflux, la température du système et la concentration en acide fort.



Le  $\alpha$ -ZrP fut synthétisé en premier par Clearfield et Stynes en 1964 [Clearfield'64]. D'autres méthodes [Alberti'76, Costantino'97, Sun'07] sont également utilisées pour la production de ZrP. Sun et al. [Sun'07] ont exploré l'impact de la synthèse sur le facteur de forme des feuillets. La première voie est réalisée en reflux en présence d'acide phosphorique en concentration variée à 100°C pendant 24 h. La deuxième méthode consiste à faire réagir le  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec différentes concentrations d'acide phosphorique à 200°C pendant 5 ou 24 h sous pression contrôlée (méthode hydrothermale). La troisième approche se différencie par la présence d'acide fluorhydrique en contrôlant le rapport molaire  $\text{F}^-/\text{Zr}^{4+}$  et en maintenant la réaction à 100°C durant 24 h. L'acide fluorhydrique permet l'obtention de facteur de forme nettement plus conséquent. En contre partie, le rendement est faible et la distribution de taille des feuillets est plus large (fig. 5, 6, 7 et tableau 3). En présence de HF, le taux de cristallinité est contrôlé par la cinétique d'évaporation de l'acide : une cinétique très lente donnant un taux élevé de ZrP cristallin.

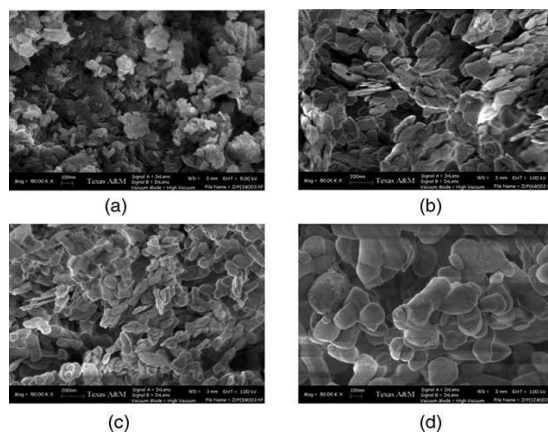


Figure 5 : Image MEB de (a) ZrP(3M), (b) ZrP(6M), (c) ZrP(9M) et (d) ZrP(12M) obtenus par la méthode en reflux. La valeur entre parenthèse désigne la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . [Sun'07]

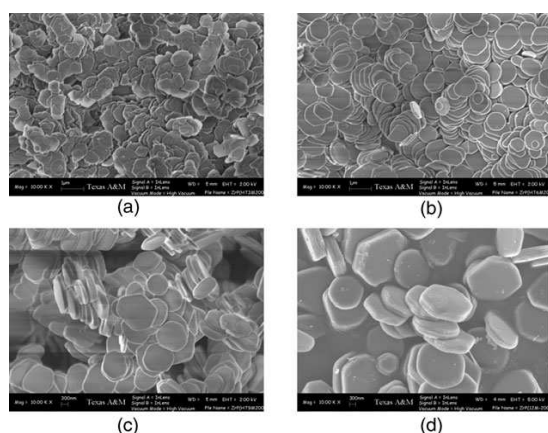


Figure 6 : Image MEB de (a) ZrP(3M-200C-24h), (b) ZrP(6M-200C-24h), (c) ZrP(9M-200C-24h) et (d) ZrP(12M-200C-24h) obtenus par la méthode hydrothermale. Les valeurs entre parenthèse désignent respectivement la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la température et la durée. [Sun'07]

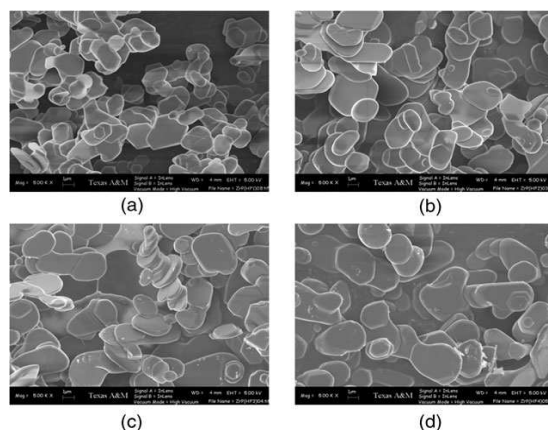


Figure 7 : Image MEB de (a) ZrP(HF1), (b) ZrP(HF2), (c) ZrP(HF3) et (d) ZrP(HF4) obtenus en présence d'acide fluorhydrique. La valeur entre parenthèse désigne le rapport molaire  $\text{F}^-/\text{Zr}^{4+}$ . [Sun'07]

Sample	Yield (%)	Typical particle length/nm
ZrP(3M)	96.4	50–100
ZrP(6M)	87.3	100–200
ZrP(9M)	85.8	100–200
ZrP(12M)	86.6	150–300
ZrP(HT3M-200-5)	85.6	100–200
ZrP(HT6M-200-5)	90.7	150–250
ZrP(HT9M-200-5)	98.0	150–250
ZrP(HT12M-200-5)	97.3	200–400
ZrP(HT3M-200-24)	89.3	300–500
ZrP(HT6M-200-24)	97.1	600–800
ZrP(HT9M-200-24)	96.0	800–1000
ZrP(HT12M-200-24)	93.7	1000–1200
ZrP(HF1)	83.5	1000–2000
ZrP(HF2)	72.0	1000–3000
ZrP(HF3)	53.5	1500–3500
ZrP(HF4)	41.8	2000–4000

Tableau 3 : Rendement de la réaction et de taille spécifique des particules ZrP obtenus avec les 3 méthodes. [Sun'07]

### I.1.2 Structure cristalline du $\alpha$ -ZrP

La structure en feuillet du ZrP rappelle celle de la montmorillonite mais la base des feuillets est composée d'atomes de zirconium connectés entre eux par les atomes d'oxygènes des groupes phosphates. Chaque phosphate met en commun trois des quatre atomes d'oxygène avec les atomes de zirconium pour former les feuillets. Le groupe hydroxyde qui contient le quatrième atome d'oxygène pointe perpendiculairement et de manière alternative à la surface des feuillets (fig. 8). Ce groupe OH est à la base des phénomènes de catalyse, d'échanges ionique ou conduction ioniques via une réaction acido-basique. Les feuillets du ZrP sont distants de 0.756 nm et une molécule d'eau est localisée dans cet espace interfoliaire. Le système formé par le groupe phosphate et la molécule d'eau est maintenu par liaisons hydrogènes. Par contre, aucune liaison hydrogène n'est établie entre les feuillets qui interagissent uniquement par liaisons de Van Der Waals.

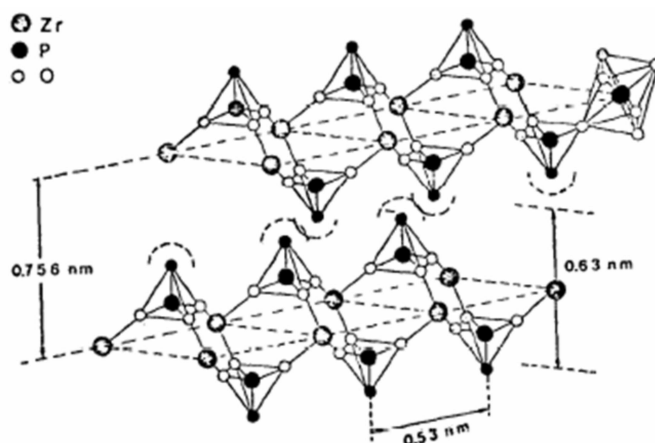


Figure 8 : Schéma de la structure lamellaire du  $\alpha$ -ZrP. L'épaisseur du feuillet mesure 0.63 nm et la distance interfoliaire initiale mesure 0.76 nm

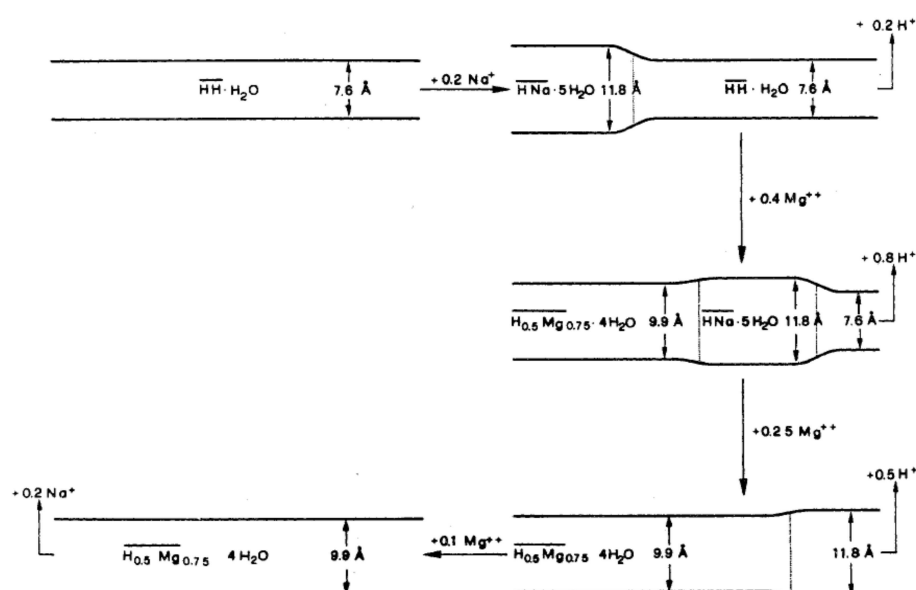
### I.1.3 Propriétés d'échangeur d'ions

L'activité chimique du groupe phosphate est à la base des phénomènes d'échange ionique. Il existe de nombreuses d'études sur les capacités d'échanges ioniques du  $\alpha$ -ZrP (tableau 4). Clearfield et al. [Clearfield'69] et Alberti [Alberti'78] se sont notamment intéressés à ce phénomène avec plusieurs cations métalliques. Ils ont montré que les cations tels que  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  avaient une cinétique de substitution assez lente notamment en raison de contraintes stériques liées à leur taille. Pour des cations de taille plus petite tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Li}^+$ , la substitution est plus rapide. Alberti montre qu'il est possible de réaliser la substitution avec des cations métalliques de taille importante en effectuant une étape préalable d'échange du proton par un ion  $\text{Na}^+$  jouant dès lors un rôle de catalyseur. Le processus peut être décrit selon le schéma de la figure 9.

La substitution par les cations  $\text{Na}^+$  permet d'agrandir l'espace interfoliaire de 0.76 nm à 1.18 nm par la présence d'une monocouche  $\text{Na}^+$  sur une des faces du feuillet. Durant le processus, le ZrP monohydraté devient pentahydraté. Si le processus de substitution se poursuit, la deuxième couche de cation  $\text{Na}^+$  vient se fixer sur l'autre face du feuillet. Elle s'accompagne d'une réduction de l'espace interfoliaire à 0.99 nm, qui correspond à un ZrP contenant trois molécules d'eau. Si au contraire le processus d'intercalation par  $\text{Na}^+$  est stoppé par l'ajout de HCl, les ions  $\text{H}^+$  se substituent aux cations  $\text{Na}^+$  présent dans l'espace interfoliaire et aboutit à une structure différente du ZrP initial. En effet, le ZrP formé se caractérise par une phase hautement hydratée avec 5-7 molécules d'eau et une distance interfoliaire de 1.04 nm [Alberti'74, Alberti'76, Alberti'78].

Structure	Ion(s) exchanged	Focus
ZrP embedded in glass wool	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$	Behavior
ZrP	$\text{Au}^{+3}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ag}^+$	Separation
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Sr}^{+2}$ , $\text{Ba}^{+2}$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Hydroxide
$\alpha$ -ZrP	$\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Cs}^+$	Behavior
$\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Mn}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$	Behavior
ZrP <sub>gel</sub>	$\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Al}^{+3}$	Separation
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Cs}^+$ , $\text{Rb}^+$	Behavior
ZrP	Th, Pa, U, Np, Pu	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{NH}_4^+$	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Rb}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Li}^+$	Selectivity
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Cr}^{+3}$ , $\text{La}^{+3}$ , $\text{Ti}^{+3}$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$	Mechanism
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$	Microcrystals
Zr(IV) acid phosphate	$\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Ba}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{La}^{+3}$	Microcrystals
ZrP	Alkaline metals	Acetate salts
ZrP	Alkaline, $\text{Cu}^{+2}$	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{+3}$	Behavior
ZrP	$\text{UO}_2^{+2}$	Behavior
ZrP <sub>amorphous</sub>	Alkali metals	Thermodynamics
ZrP <sub>crystalline</sub>	Alkali metals	Thermodynamics
$\alpha$ -ZrP	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{+3}$	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	Behavior
Polyacrylamide ZrP	$\text{Cs}^+$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Ce}^{+3}$	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{VO}^{+2}$	Behavior
ZrP	$\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{+2}$	Behavior
ZrP	U	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$	Behavior
ZrP <sub>gel</sub>	Sr, Y	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{+2}$	Molten Salt

Tableau 4 : Exemples d'échange ionique du ZrP et de ses dérivés. [Kumar'04]

Figure 9 : Schéma décrivant le mécanisme d'échange cationique de  $\text{Mg}^{2+}$  avec le ZrP par effet catalytique de  $\text{Na}^+$ . [Alberti'78]

De manière générale, la distance interfoliaire du  $\alpha$ -ZrP est définie par la taille du cation de substitution (ou contre-ion) et par le nombre de molécules d'eau présent entre les feuillets (fig. 10). Comme le montre la figure 11, le processus d'échange cationique peut être suivi par ph-métrie. Chaque palier de pH correspond à un réarrangement lors de l'échange cationique tandis qu'une augmentation du pH indique que le processus n'a pas lieu.

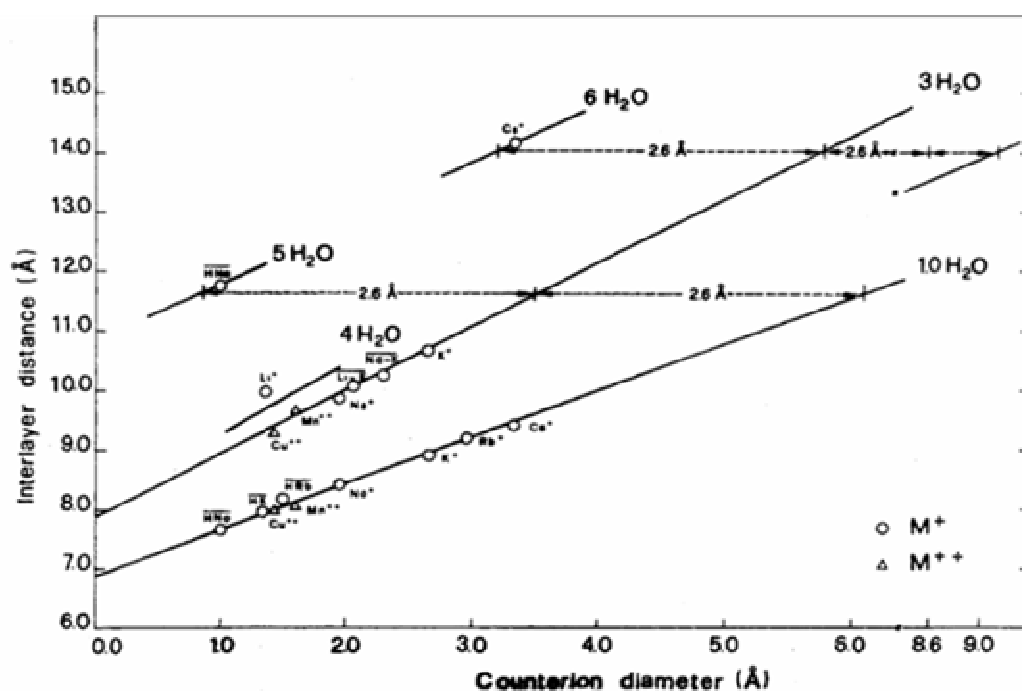


Figure 10 : Distance interfoliaire en fonction du diamètre du contre-ion pour différentes formes hydratées du ZrP. [Alberti'78]

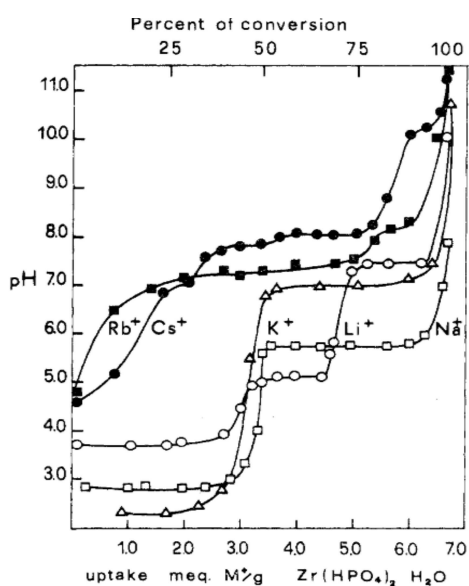


Figure 11 : Courbe de pH associée à l'échange ionique du ZrP pour différents ions métalliques alcalins. [Alberti'78]

La substitution par des cations polyatomiques est également possible, notamment pour les cations organiques, comme pour l'obtention d'argiles organophiles. Cependant, Alberti et al. [Alberti'85] montrent qu'en phase aqueuse, le phénomène de gonflement des feuillets n'a pas la même origine en raison d'une chimie de surface différente. Dans le cas des argiles, en particulier de la montmorillonite, le phénomène de gonflement est lié à sa capacité à absorber les molécules d'eau et est influencé par les cations compensateurs qui composent les feuillets [Boucard'04]. Dans le cas du  $\alpha$ -ZrP, les feuillets n'ont pas cette capacité d'absorber les molécules d'eau en raison d'une charge de surface des feuillets supérieure. Pour pouvoir séparer les feuillets, il est nécessaire d'augmenter la distance interfoliaire et de diminuer les interactions entre feuillets. Pour ce faire, les molécules de type alkylamine sont des candidats idéaux car elles possèdent un accepteur de proton (fonction amine) et une chaîne alkyle hydrophobe qui empêche la formation des interactions feuillet-feuillet.

La littérature propose ainsi des alkylamines mais aussi des alcools et des sels d'ammonium [Costantino'79, Alberti'84, Clearfield'85, MacLachlan'92, Sun'07, Dal Pont'10]. Le tableau 5 présente quelques exemples d'intercalation par les molécules organiques. Le processus d'échange cationique polyatomique s'opère de manière identique à l'intercalation des cations monoatomiques. Il passe par de multiples étapes et des changements de conformation de la chaîne intercalée comme le suggère MacLachlan et Morgan [MacLachlan'92] avec la propylamine. Dans une première étape, les chaînes alkyles viennent s'orienter parallèlement à la surface du feuillet, puis se retrouvent orientés perpendiculairement aux feuillets en formant une simple couche. Les nouvelles chaînes viennent ensuite se positionner sur l'autre face des feuillets de manière à former une double couche avec une conformation trans-trans pour aboutir à la distance interfoliaire maximale. Costantino et al. [Costantino'79] ainsi que Clearfield et al. [Clearfield'85] donnent une relation linéaire entre la distance interfoliaire et le nombre de carbone dans la chaîne alkyle pour les intercalants de type amine et alcool (fig. 12).



Structure	Intercalates	Focus
ZrP <sub>microcrystalline</sub>	Methylene blue	Behavior
ZrP <sub>crystalline</sub>	Pyridine, <i>n</i> -butylamine	Behavior
Zirconium hydrogen phosphate monohydrate	Alkanols, glycols	Behavior
Zirconium hydrogen phosphate	Cobaltocene	Behavior
$\alpha + \gamma$ -ZrP	Pyridine	Thermal decomposition
$\alpha$ -ZrP	1-Histidine, L-lysine	Behavior
$\alpha$ -ZrP	L-Asparagine, L-alanine	Behavior
$\alpha$ -ZrP	2,2'-bipyridyl and Co(II), Ni(II), and Cu(II), 2,2'-bipyridyl complexes	Behavior
$\alpha$ -ZrP	Monoalkylamines	Behavior
$\alpha$ -ZrP	<i>n</i> -Alkylamines	Behavior
$\alpha$ -ZrP	Imidazole, benzimidazole, histamine, and histidine	Formation
ZrP	Copper(II) dithioxamide	Formation
$\alpha$ -ZrP	2,9-Dimethyl-1, 10-phenanthroline	Behavior
$\alpha$ -ZrP	$\alpha,\omega$ -Alkyldiamines	Formation
ZrP	Diamines	Behavior
Zr(IV) phosphate-phosphate	<i>n</i> -Alkylamines	Behavior
$\alpha$ -ZrP	2,2'-bipyridyl; 1,10-phenanthroline; 2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline	Behavior
$\alpha$ -ZrP	Palladium(II), 2,2'-bipyridyl	Behavior
$\alpha$ -ZrP	Pyridine and quinoline	Formation
$\alpha$ -ZrP	<i>n</i> -Alkylamine	Thermal decomposition
$\alpha$ -ZrP	Ethidium and acridinium ions	Behavior
$\alpha$ -ZrP	<i>n</i> -Alkylquinolinium, isoquinolinium, and acridinium	Fluorescence
$\alpha$ -ZrP	Crystal violet	Preparation
$\alpha$ -ZrP	Ga/Cr mixed oxides	Behavior
ZrP	EtOH	Characterization
$\alpha$ -ZrP	TBA <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	Behavior
$\alpha$ -ZrP	Aminomethyl crowns	Behavior
$\alpha$ -ZrP	<i>N,N'</i> -bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine	Conformational change
$\alpha$ -ZrP	EtOH	Guest/Host relations
$\alpha$ -ZrP	Fluorescein, rhodamine, cetyltrimethylammonium bromide	Donor/acceptor
ZrP	Crown ethers and iminodiacetates	Review
$\alpha$ -ZrP	1, $\omega$ -Alkanediols, 1-alkanols	Behavior

Tableau 5 : Exemples d'intercalation de différentes molécules organique dans le ZrP. [Kumar'04]

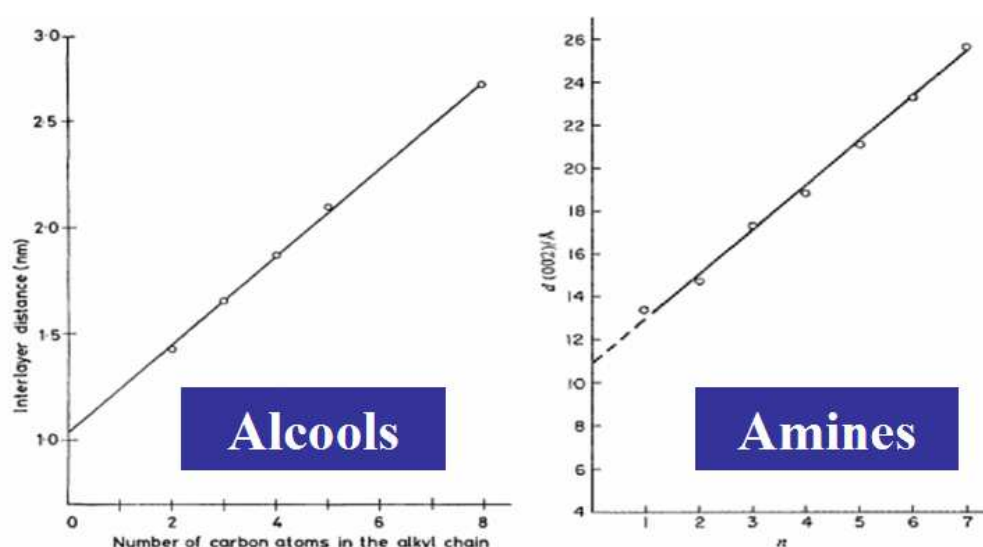


Figure 12 : Distance interfoliaire en fonction du nombre de carbones sur la chaîne alkyl pour les alcools et les amines. [Costantino'79, Clearfield'85]

Cette faculté permet ainsi l'utilisation du ZrP en tant que nanocharge renforçante dans l'élaboration de matériaux nanocomposites polymères hydrophobes à propriétés spécifiques. Dal Pont et al. [Dal Pont'10] a montré que suivant la concentration de propylamine ou d'octadécylamine introduite, plusieurs populations de ZrP sont visibles (fig. 13).

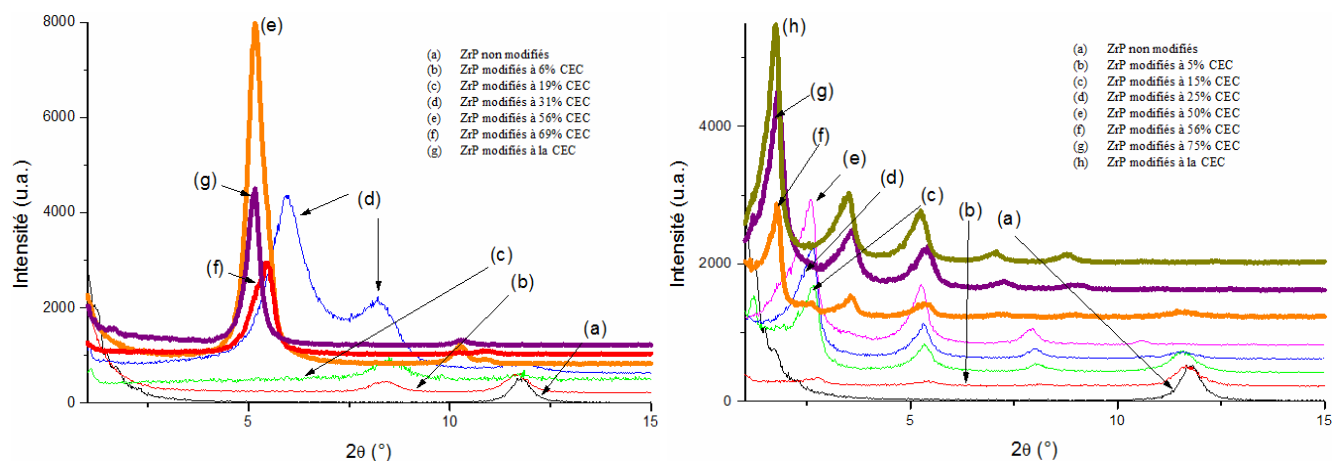


Figure 13 : Spectres DRX du ZrP modifié par la propylamine (gauche) et par l'octadécylamine (droite) à différents taux d'intercalation. [Dal Pont'10]

Intercalant	Taille (Å)	d-spacing théorique (Å)	% CEC	2 Theta (deg)	d-spacing (Å)
Propylamine	3,89	13,69	100	5,14	17,20
			69	5,46	16,17
			56	5,16	17,13
			31	5,99	14,76
			6	8,45	10,47
Octadécylamine	14,61	35,11	100	1,74	50,8
			75	1,81	48,9
			56	1,76	50,1
			50	2,59	34,1
			25	2,61	33,8
			15	2,66	33,3
			5	2,79	31,7

Tableau 6 : Récapitulatif des distances interfoliaires mesurée pour le ZrP modifié par la propylamine et par l'octadécylamine pour différents taux d'intercalation. [Dal Pont'10]

Pour chaque cas, la distance interfoliaire est détaillée dans le tableau 6. Les auteurs observent qu'entre 19 et 31% de la capacité d'échange cationique (taux d'échange entre le proton et l'intercalant), la totalité des feuillets est intercalé avec une augmentation de la distance interfoliaire initiale. Vers 56% du taux d'échange, la distance interfoliaire maximale est atteinte. Au-delà de cette valeur, les auteurs observent une population d'amines moins fortement liée à la surface des feuillets du ZrP. Ils mesurent également qu'à la capacité

d'échange cationique maximale, entre 80 et 90% des sites  $\text{PO}^-$  à la surface des feuillets sont en interaction avec les surfactants amines.

Kim et al. [Kim'97], plus récemment Sun et al. [Sun'07] et Dal Pont et al. [Dal Pont'10] ont utilisé de l'hydroxyde de tetrabutylammonium ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{TBA}^+$ ) pour obtenir des feuillets de ZrP totalement exfoliés ou délaminés en milieux aqueux. Sun et al. [Sun'07] sont parvenus à exfolier le ZrP en phase aqueuse en introduisant du TBA à partir d'un rapport molaire ZrP/TBA de 1/0.8. En deçà, ils observent seulement une intercalation avec un espace interfoliaire de 1.52 nm caractéristique d'une structure monocouche de TBA entre les feuillets et notent une ré-agglomération des feuillets lorsque la solution de ZrP aqueuse se dessèche (distance interfoliaire de 1.75 nm). Selon les auteurs, c'est l'association du TBA et des molécules d'eau qui permet d'obtenir le ZrP sous forme exfolié. Lorsque la concentration en TBA est suffisamment importante, il se forme une double couche TBA dans l'espace interfoliaire. Cette double couche est instable car elle présente un contact cation/cation entre les deux couches de TBA et conduit à l'exfoliation des feuillets. Lors du phénomène de ré-agglomération des feuillets, des molécules d'eau sont emprisonnées dans l'espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire (1.75 nm) diffère de celui observé lors du processus d'intercalation (1.52 nm) en raison de la présence des molécules d'eau piégées (fig. 14).

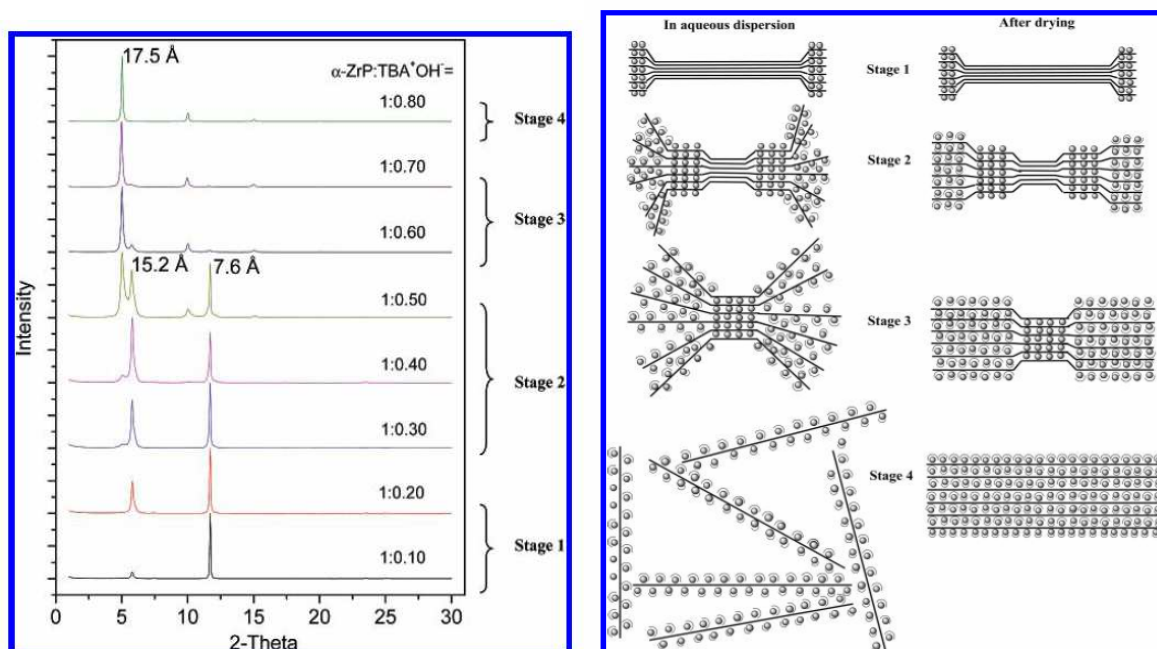
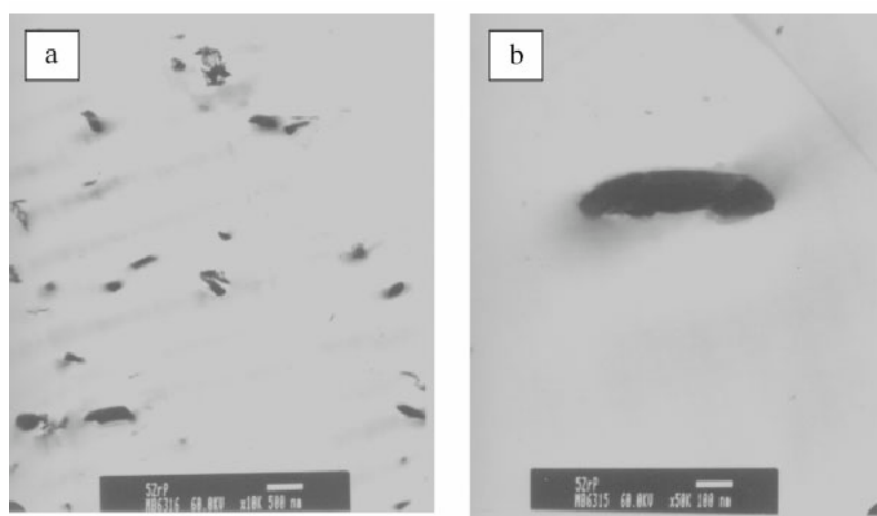


Figure 14 : Spectres DRX du ZrP modifié TBA à différents rapport molaire et mécanisme d'intercalation/exfoliation du ZrP par le TBA en phase aqueuse ou après séchage selon Sun et al. [Sun'07]

### I.1.4 Traitement de surface des charges lamellaires

Le  $\alpha$ -ZrP comme l'ensemble des nanocharges lamellaires est de nature hydrophile. Dans le cas du  $\alpha$ -ZrP, c'est la présence du proton labile du groupe phosphate qui apporte cette hydrophilie alors que dans le cas de la montmorillonite c'est la présence des cations compensateurs hydratables qui rend la surface des feuillets hydrophile. Cette nature hydrophile est problématique lorsqu'on souhaite incorporer les feuillets dans des matrices polymères de nature hydrophobe. L'utilisation d'une matrice comme le PET connue pour créer des liaisons hydrogènes, ne suffit pas pour atteindre l'exfoliation des feuillets (fig. 15) de ZrP sans un traitement préalable [Brandão'05].



**Figure 15 : Images MET de composite PET contenant 5% massique de ZrP avec un grandissement de (a) x10000, (b) x50000. [Brandão'05]**

Il est donc nécessaire de rendre la surface des feuillets organophile en utilisant la capacité d'échange cationique des nanocharges lamellaires. Pour le  $\alpha$ -ZrP, la possibilité d'intercaler des cations organiques par réaction acido-basiques permet de modifier la surface des feuillets et de les rendre organophiles. Plusieurs travaux [Gam'03, Casciola'05, Sun'07, Wu'09, Wang'09, Dal Pont'10] ont montré que l'utilisation d'intercalant de type alkylamine ou des sels alkylammonium favorisent la dispersion du ZrP dans la matrice. Casciola et al. [Casciola'05] montrent qu'en utilisant un intercalant de type propylamine, il est possible d'obtenir des feuillets de ZrP exfoliés dans une matrice polystyrène (fig. 16). Sun et al. [Sun'07, Sun'09] ont exploré l'utilisation de monoamine de type polyetheramine (M-600, Huntsman) et de l'hydroxyde de tetra-n-butylammonium (TBA) pour contrôler l'état d'exfoliation des feuillets ZrP dans une matrice époxy (fig. 17).

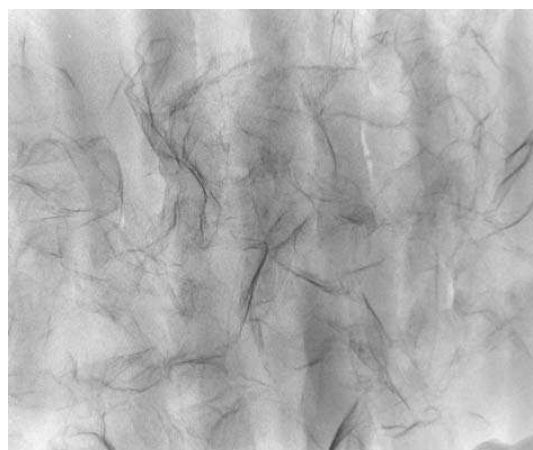


Figure 16 : Image MET d'un mélange polystyrène chargé ZrP (2% mass.) modifié propylamine. [Casciola'05]

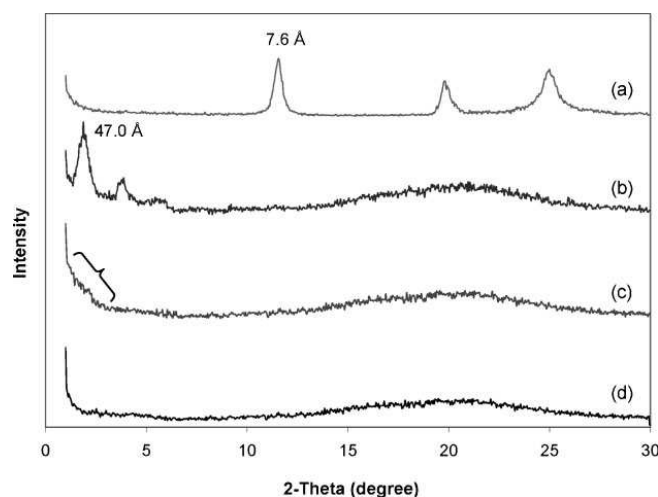


Figure 17 : Spectres DRX du ZrP (a), et des systèmes époxy/ZrP avec une exfoliation médiocre (b), bonne exfoliation (c) et excellente exfoliation (d). [Sun'09]

Liu et al. [Liu'09] ont modifié le  $\alpha$ -ZrP en utilisant la butylamine pour l'élaboration de nanocomposite à base de poly(alcool vinylique). Zhang et al. [Zhang'07] utilisent la méthylamine pour obtenir du polyacrylamide nanochargé par polymérisation in-situ (fig. 18). En augmentant la concentration de ZrP, une partie des feuillets se retrouve à l'état d'intercalation caractérisée par une distance interfoliaire aux alentours de 1.50 nm (fig. 19).

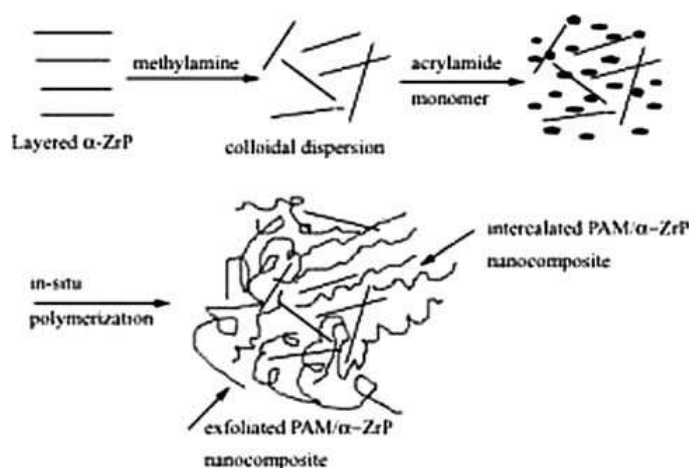


Figure 18 : Illustration de la préparation de nanocomposite PAM/ZrP par exfoliation-adsorption et par intercalation via la polymérisation in-situ. [Zhang'07]

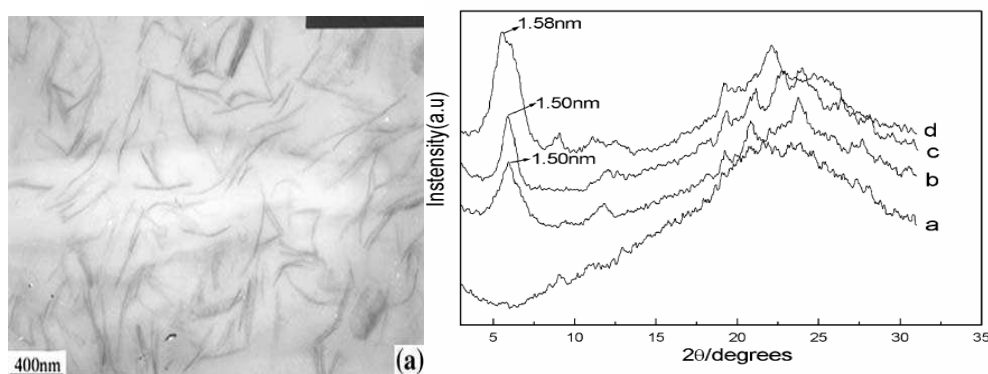


Figure 19 : Image MET (gauche) du système PAM/ZrP à 5% massique. Spectres DRX (droite) des systèmes PAM/ZrP à différentes concentrations massiques en ZrP (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%. [Zhang'07]

### I.1.5 Capacité d'échange cationique (CEC)

Le ZrP est donc susceptible de subir une modification de surface afin d'améliorer son affinité avec les matrices hydrophobes en utilisant par exemple des alkylamines. Ce phénomène est lié à la présence de sites PO-H à la surface des feuillets du ZrP. On associe le terme de capacité d'échange cationique (CEC) à cette densité de site réactif. Le  $\alpha$ -ZrP étant obtenu par synthèse, il est possible de moduler cette CEC en jouant sur la taille des feuillets. Si la CEC est tributaire de la taille du ZrP, les interactions de type Van Der Waals qui maintiennent les feuillets entre eux sont également proportionnelles à la taille du ZrP comme le notent Sun et al. [Sun'06]. Le facteur de forme a donc deux effets antagonistes : amélioration des propriétés mais dégradation de la dispersion.

## I.2 Elaboration des nanocomposites lamellaires

L'élaboration des nanocomposites peut se faire de différentes manières. Les trois principales sont résumées dans la figure 20.

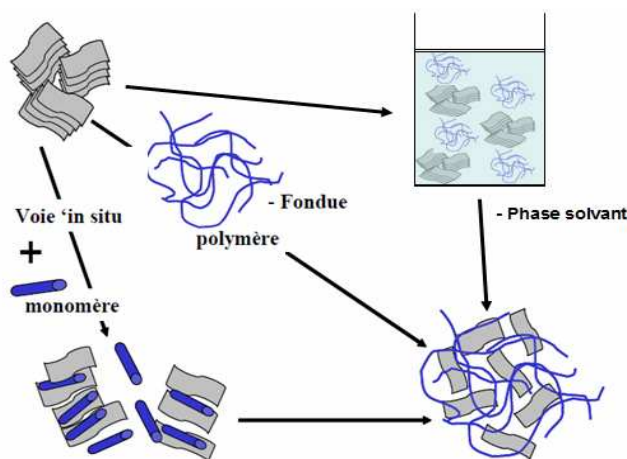


Figure 20 : Illustration des trois grandes voies de synthèse des polymères nanocomposites

### I.2.1 Voie in-situ

C'est la voie in-situ qui a été utilisée la première. Okada et al. [Okada'87] ont obtenu un polyamide 6 chargé montmorillonite à partir de la dispersion d'une argile préalablement modifiée par un agent intercalant (acide 12-malinolaurique) dans le  $\epsilon$ -caprolactame. Depuis, de nombreux articles recensent ce type de technique d'élaboration. Sun et al. [Sun'06] et Boo et al. [Boo'07] proposent une étude très complète sur l'obtention de nanocomposite d' $\alpha$ -ZrP dans une résine époxy. L'exfoliation des feuillets de ZrP est réalisée dans l'acétone au moyen d'un agent polyétheramine (fig. 21 et 22) puis le monomère époxy (DGBA) est introduit et l'agent de réticulation (4,4'-diamino-diphényl sulfone) est ajouté.



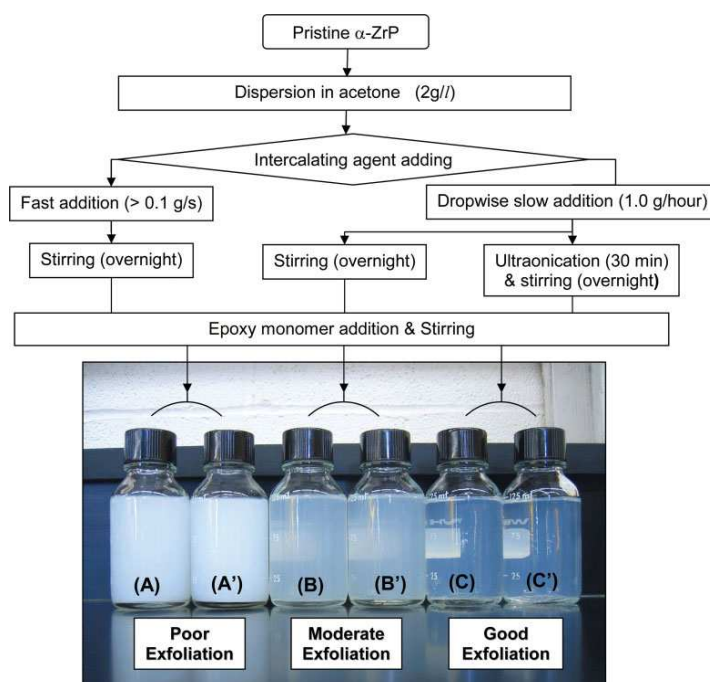


Figure 211 : Procédure de préparation des échantillons pour contrôler le degré d'exfoliation du ZrP dans l'époxy. [Boo'07]

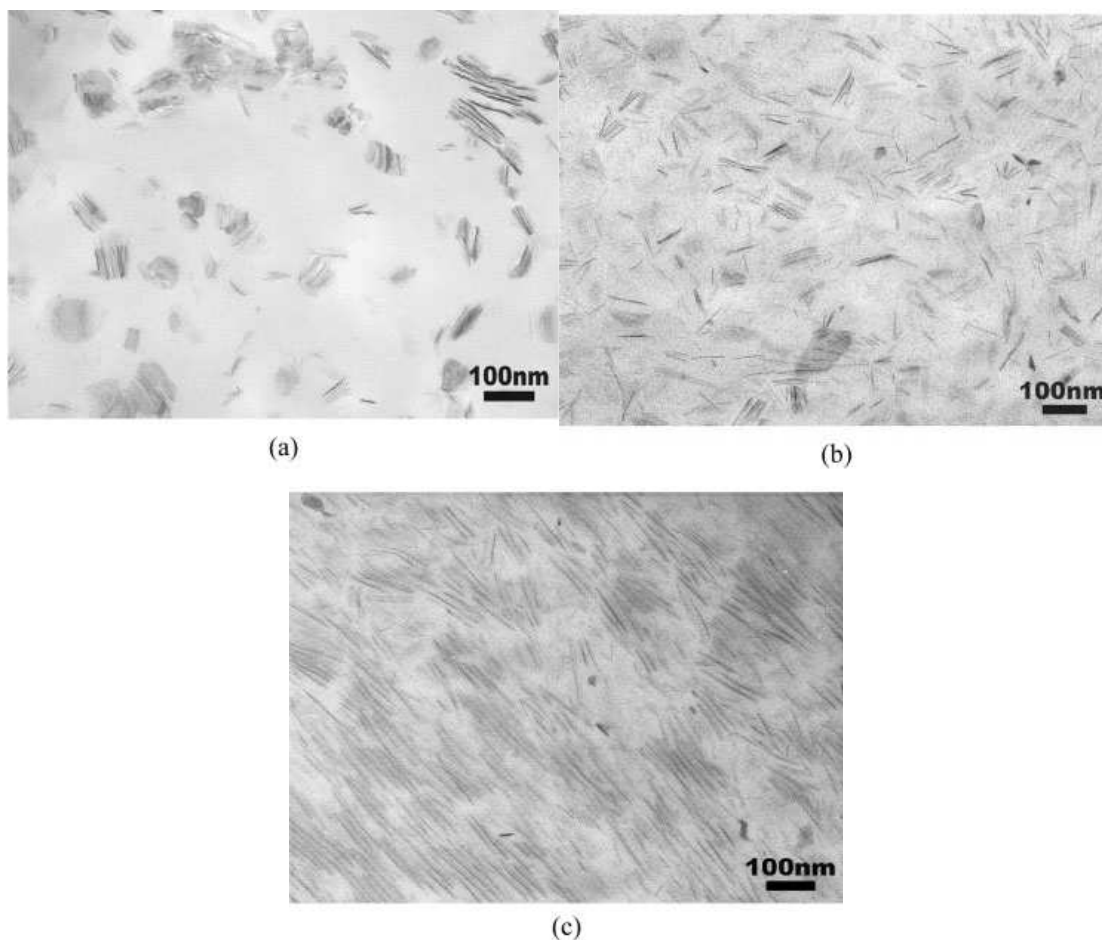


Figure 22 : Image MET des systèmes époxy/ZrP montrant (a) une faible exfoliation, (b) une exfoliation modérée, (c) une excellente exfoliation. Tous les échantillons contiennent la même concentration de ZrP (2% vol.) et d'intercalant. [Boo'07]



Tai et al. [Tai'10] ont synthétisé un copolymère de styrène et de d'acryloxyéthyl phénoxy phosphorodiéthylamidate (AEPPA) avec l'AIBN comme amorceur en présence de ZrP modifié par le bromure d'hexadécyl triméthylammonium (fig. 23). Les auteurs obtiennent une exfoliation (fig. 24) qu'ils expliquent par la combinaison de plusieurs facteurs : des monomères (chaîne alkyle et cycle aromatique) compatibilisés, une diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire du ZrP, et l'interaction par l'effet donneur du groupe amide de l'AEPPA et les liaisons hydrogènes des fonctions P-OH du ZrP ou les molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire [Gressh'08]. Ils notent également la présence de feuillets ré-agglomérés.

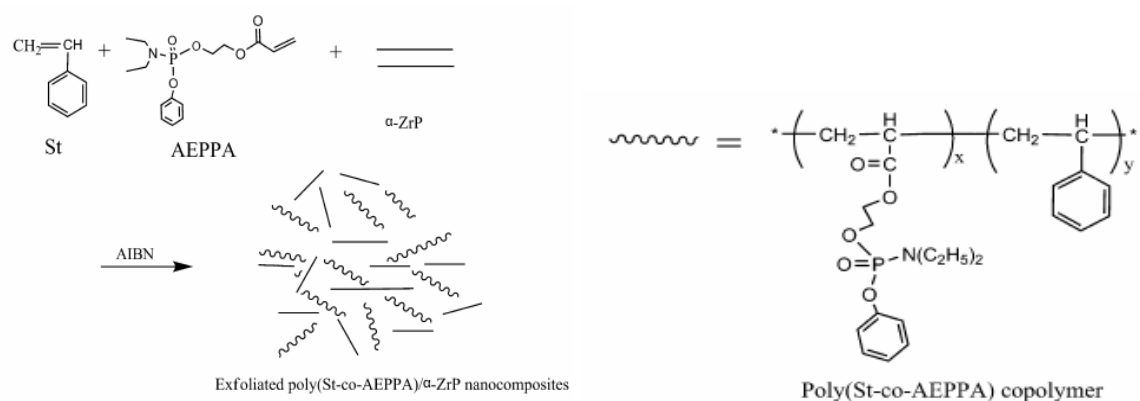


Figure 23 : Schéma réactionnel de la synthèse du poly(St-co-AEPPA)/ZrP. [Tai'10]

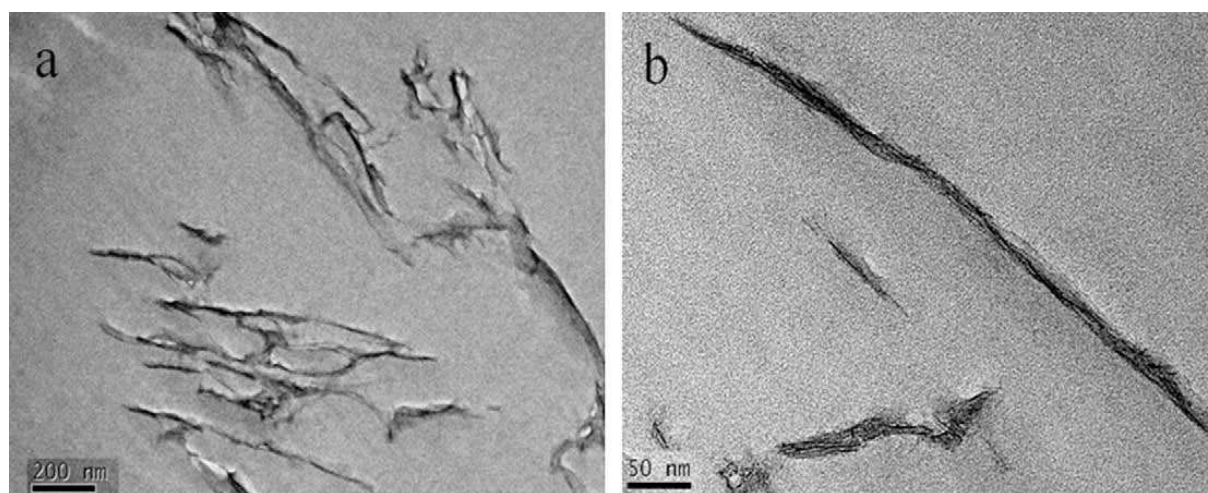


Figure 24 : Image MET du poly(St-co-AEPPA)/ZrP à faible grossissement (gauche) et à fort grossissement (droite). [Tai'10]

Wang et al. [Wang'09] ont synthétisé un nanocomposite de copolymère PET-co-DDP et de ZrP en partant d'acide téréphthalique (TPA), d'éthylène glycol et d'un composé organophosphoré (DDP, fig. 25) et en modifiant le ZrP par du diéthanamine et de

l'octodécyl-triméthyl ammonium (fig. 25). Une des spécificités de cette étude réside dans l'approche de la modification du ZrP par deux voies. La première modification est réalisée avec un rapport molaire diéthanoline/ZrP de 2.5 et la réaction d'échange cationique dure 10h à 40°C avec agitation, le produit est ensuite lavé avec de l'eau dionisée. La deuxième méthode reprend la première modification et ajoute l'octodécyl-triméthyl ammonium avec un rapport molaire de 2.5 par rapport au ZrP. La réaction dure 12 h à 60°C avec agitation suivi du lavage.

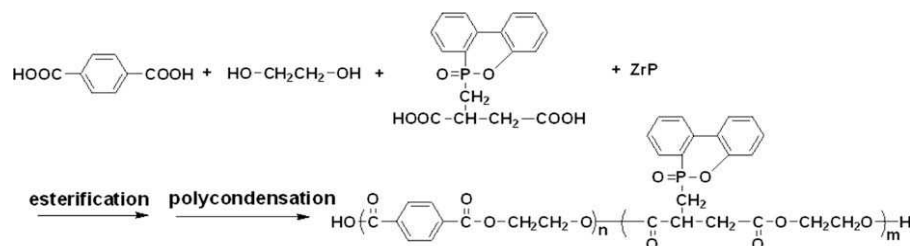


Figure 25 : Schéma de synthèse du système PET-co-DDP/ZrP. [Wang'09]

Les spectres DRX (fig. 26) montrent un agrandissement de l'espace interfoliaire fonction des traitements de surfaces et de la polycondensation du copolymère, associé hâtivement à une exfoliation des feuillets car l'observation des images MET révèle la présence de feuillets agglomérés.

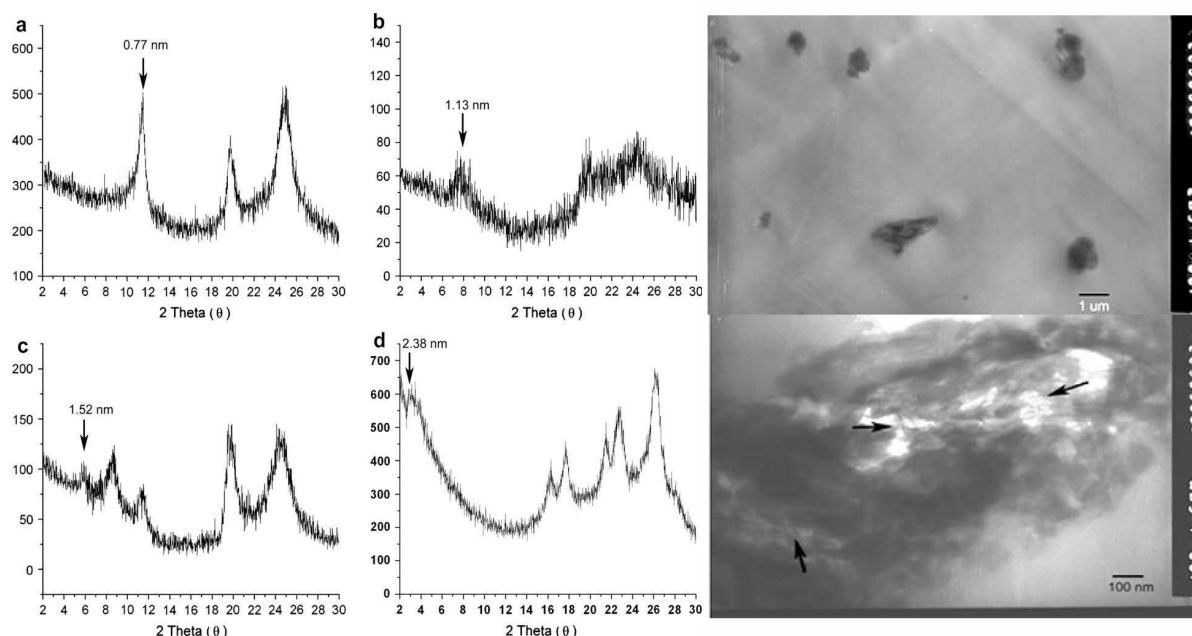


Figure 26 : Spectres DRX du (a) ZrP, (b) ZrP modifié par le diéthanoline, (c) ZrP modifié par le diéthanoline et l'octodécyltriméthylammonium, (d) le PET-co-DDP/ZrP. Image MET du PET-co-DDP/ZrP. [Wang'09]

## I.2.2 Voie en phase solvant ou aqueuse

Dans cette méthode la charge lamellaire et le polymère sont introduits dans une phase dans laquelle les deux constituants sont miscibles. La phase solvant sert de vecteur de diffusion des macromolécules dans l'espace interfoliaire pour séparer les feuillets. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation. Wu et al. [Wu'09] ont ainsi synthétisé un film nanocomposite à partir d'amidon de pois et de ZrP. Le ZrP est modifié et exfolié par la butylamine en phase aqueuse. Dans un deuxième temps, l'amidon de pois (5% massique) est dispersé dans un mélange eau/glycérol (75/25 de rapport massique) et la solution est maintenue sous agitation à 95°C pendant 30 min jusqu'à obtention d'une pâte d'amidon plastifiée. La solution de ZrP exfolié est introduite dans la pâte d'amidon et le système est maintenu sous agitation à 60°C pendant 30 min. Après dégazage, le mélange est déposé sur un support en verre et séché à 50°C pendant 10 h. La dispersion est excellente pour des échantillons avec une concentration inférieure à 0.3% massique (fig. 27).

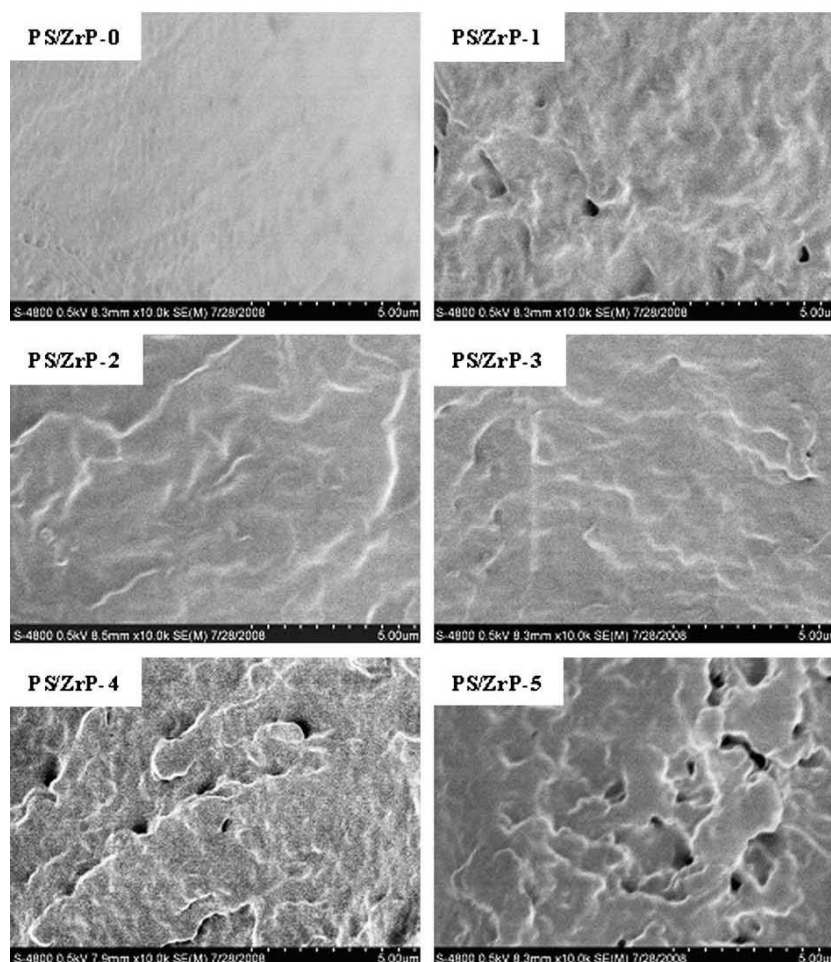


Figure 27 : Image MEB des mélanges amidon de pois/ZrP à différentes concentrations massiques en ZrP (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). [Wu'09]

Yang et al. [Yang'09] ont synthétisé en voie aqueuse un nanocomposite poly(alcool vinylique) (PVA) en introduisant du  $\alpha$ -ZrP organophile. Après une exfoliation du  $\alpha$ -ZrP par la butylamine en phase aqueuse, ils préparent une solution aqueuse concentrée à 10% en PVA dans laquelle ils ajoutent la solution de ZrP exfolié sous agitation. La solution déposée sur un support en verre est placée dans un four à 40°C pendant 12 h. L'état d'exfoliation est satisfaisant jusqu'à 1% massique (fig. 28).

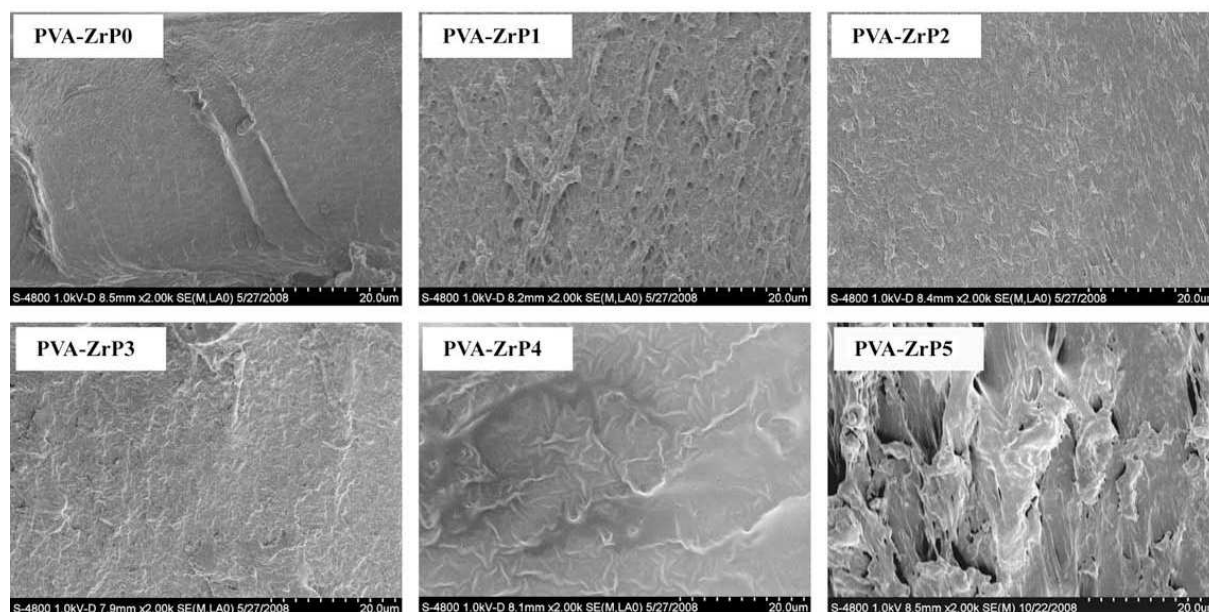


Figure 28 : Image MEB de la surface fracturée des mélanges PVA/ZrP à différentes concentrations massique en ZrP (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1). [Yang'09]

Dans le cas des élastomères, l'élaboration de nanocomposites peut également être obtenue à partir de la voie latex. Les nanocharges sont dispersées, avec ou sans modification organophile, dans la dispersion aqueuse de caoutchouc, puis celui-ci est coagulé pour obtenir le nanocomposite (fig. 29). D'après Wang et al. [Wang'00] la voie latex permet d'obtenir des propriétés mécaniques supérieures par rapport à la voie solvant.

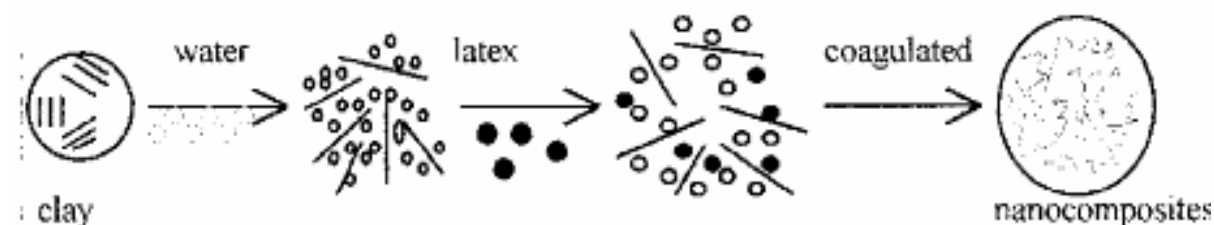
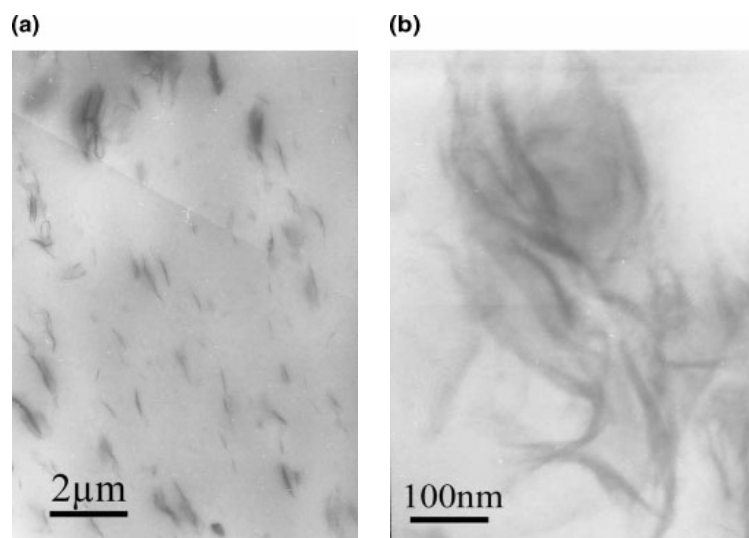


Figure 29 : Schéma de synthèse de nanocomposite par voie latex. [Wang'00]

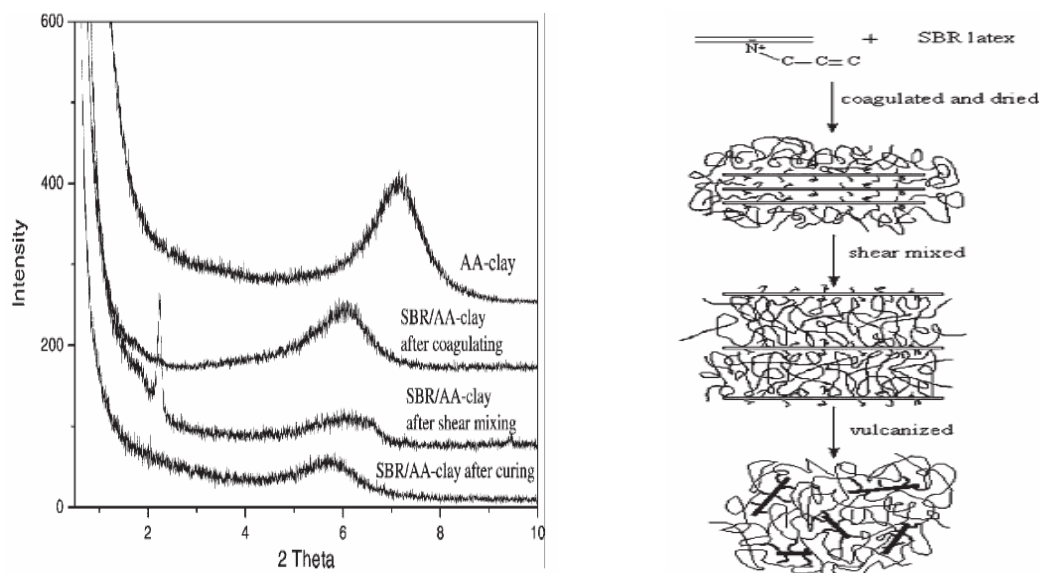
Ma et al. [Ma'04] modifient les feuillets d'argile avec un intercalant organique permettant une interaction forte avec la matrice, l'allylamine (AA). Après l'étape de

coagulation, le mélange est cisailé puis vulcanisé. Le nanocomposite obtenu présente une morphologie partiellement exfoliée (fig. 30).



**Figure 30 : Image MET du SBR/AA-argile. (a) A faible grossissement, présence de feuillets agrégés. (b) A fort grossissement, présence de feuillets exfoliés et désordonnés. [Ma'04]**

Les auteurs proposent le mécanisme de la figure 31 pour expliquer la dispersion. L'allylamine est intéressante par sa petite taille et sa capacité à réagir avec la matrice par la présence de la double liaison. Après coagulation, l'espace interfoliaire est peu envahi par les macromolécules, l'étape de cisaillement permet à la matrice de s'intercaler entre les feuillets puis l'étape de vulcanisation conduit à l'exfoliation et au maintien de la dispersion.



**Figure 31 : Spectre DRX du SBR/AA-argile à différentes étapes du procédé d'élaboration. Schéma décrivant l'exfoliation des feuillets. [Ma'04]**

Récemment, Dal Pont et al. [Dal Pont'10] ont étudié plusieurs systèmes ZrP modifiés par les alkylamines, les sels d'ammonium, les amines réactives telles que l'allylamine ou l'aminopropyltriméthoxysilane pour une synthèse en voie solvant ou en voie latex avec une matrice élastomère de type SBR. Le dernier système cité présente une piste de réflexion séduisante dans l'obtention de propriétés barrière avec création d'une interface forte sans pour autant atteindre l'exfoliation des feuillets (fig. 32).

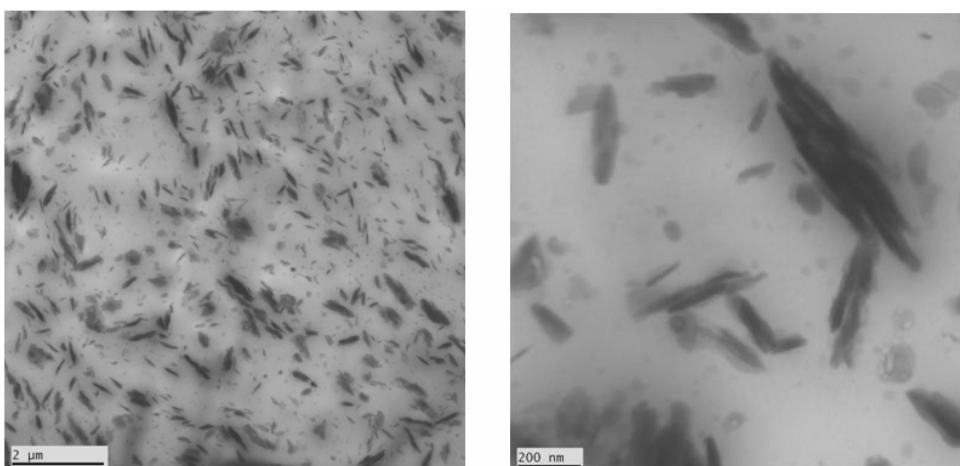


Figure 32 : Image MET SBR/ZrP par l'aminopropyltriméthoxysilane (5% massique ZrP). [Dal Pont'10]

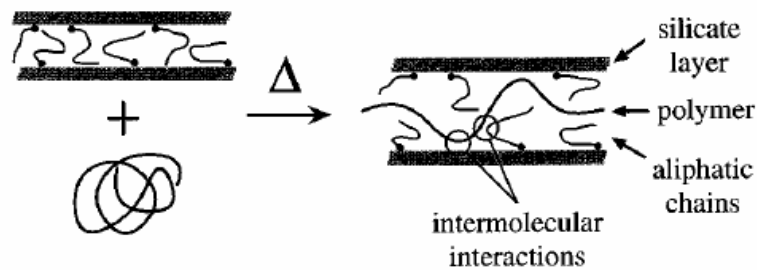
### I.2.3 Voie fondue

La possibilité d'utiliser l'ensemble des outils de transformation et de mise œuvre classiques dont dispose l'industrie de la plasturgie suscite un intérêt croissant pour la méthode par voie fondue. Peu de travaux concernent les nanocomposites de ZrP [Brandaõ'06, Olivier'08, Alongi'10]. Par contre, la littérature est beaucoup plus fournie dans le cas des nanocomposites d'argiles. Ainsi plusieurs auteurs [Vaia'93, Vaia'95, Vaia'96, Giannelis'96, Krishnamoorti'96, Vaia'97, Giannelis'98] se sont intéressés à ce mode de synthèse et aux différents phénomènes qui peuvent régir l'intercalation des feuillets.

Vaia et al. [Vaia'95] ont étudié les transports de masse et la diffusion des macromolécules jusqu'à l'espace interfoliaire en l'absence d'apport d'énergie mécanique associé aux outils de mélange, à partir de polystyrènes de différentes masses molaires et de feuillets de fluorohectorite modifiés octadécylamine, traités thermiquement au dessus de la transition vitreuse du PS. En l'absence d'effort mécanique, l'intercalation repose sur le transport de masse à l'intérieur des agglomérats jusqu'aux particules primaires et n'est pas spécifiquement limité par la diffusion du polymère dans l'espace interfoliaire. La mobilité du

polymère entre les feuillets est du même ordre de grandeur que celle dans la matrice elle-même.

La formation de nanocomposite avec des feuillets intercalés est donc possible avec les temps de mélange habituels des procédés à l'état fondu. Ces mêmes auteurs [Vaia'97] proposent un modèle thermodynamique 2D pour décrire le phénomène d'intercalation des feuillets argileux à l'état fondu. Ils décrivent le phénomène d'intercalation uniquement sous l'influence de la température en l'absence d'énergie mécanique fournie au système. Le modèle est celui d'un espace entre deux feuillets (d'épaisseur initial  $h_0$  qui évolue vers une épaisseur  $h$ ), le tout immergé dans un environnement de chaînes polymères avec une surface des feuillets rendue hydrophobe par la présence d'agents intercalants alkyl (fig. 33). Le système {feuillets - surfactant - chaîne macromoléculaire} est considéré comme incompressible. La variation d'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$  est séparée en une variation d'énergie d'interaction  $\Delta E$  et une variation d'entropie  $\Delta S$  liée à la conformation des chaînes du surfactant et des chaînes du polymère (éq. 2), où l'on passe d'un espace non intercalé de hauteur  $h_0$  à un espace intercalé, caractérisé par une hauteur  $h$ .



**Figure 33 : Schéma décrivant l'approche thermodynamique de l'intercalation de l'espace interfoliaire par les chaînes de la matrice à l'état fondu selon Vaia et Giannelis. [Vaia'97]**

$$\Delta F = F(h) - F(h_0) = \Delta E - T\Delta S \quad (\text{éq. 2})$$

Si  $\Delta F < 0$ , le système évolue vers l'intercalation de l'espace interfoliaire. Si  $\Delta F > 0$ , l'intercalation n'est pas possible.  $\Delta S$  est uniquement associé à la variation d'entropie des chaînes du surfactant et à celle associée à la pénétration de la macromolécule (éq. 3)

$$\Delta S \approx \Delta S_{\text{surfactant}} + \Delta S_{\text{polymère}} \quad (\text{éq. 3})$$

Les auteurs s'appuient sur le modèle de Flory-Huggins pour traiter le modèle. Lors de l'intercalation, la conformation des chaînes de l'agent intercalant dans l'espace confiné entre les feuillets dicte le volume libre disponible à la conformation de la macromolécule de la matrice et vice-versa. Les auteurs considèrent que pendant la séparation des feuillets, les chaînes du surfactant vont peu à peu gagner de la mobilité en passant par des états de moins

en moins confinés au contraire des chaînes du polymère par diminution du nombre de conformation de la macromolécule.  $\Delta S_{\text{surfactant}}$  décrit donc un gain d'entropie et  $\Delta S_{\text{polymère}}$  est associé à une perte d'entropie. Le terme enthalpique décrit les interactions entre la macromolécule de polymère, les chaînes du surfactant et la surface des feuillets pendant l'intercalation. Il peut se traduire par la différence du nombre d'interactions qui existent entre les trois couples de constituants (polymère/surfactant, polymère/feuille et surfactant/feuille) avant et après l'intercalation.

Les auteurs appliquent leur théorie thermodynamique aux systèmes polystyrène et feuillets de fluorohectorites modifiés par des surfactants de type alkylammonium [Vaia'97] et considèrent des énergies d'interaction de type interfaciale avec une composante polaire et apolaire. Le modèle prévoit que l'intercalation est avant tout dépendante de la fonctionnalisation de la surface des intercalants. Les paramètres importants sont un compromis entre la densité surfacique des surfactants et la taille de leur chaîne et surtout la prédisposition à la création d'interactions polaires entre les feuillets modifiés et le polymère. C'est avant tout le terme enthalpique qui est le facteur dominant et une perte du terme entropique n'est pas rédhibitoire au phénomène d'intercalation. Des cartes théoriques d'enthalpie en fonction des énergies de surface permettent d'estimer les régions où l'intercalation est favorisée ( $\Delta e < 0$ ) (fig. 34).

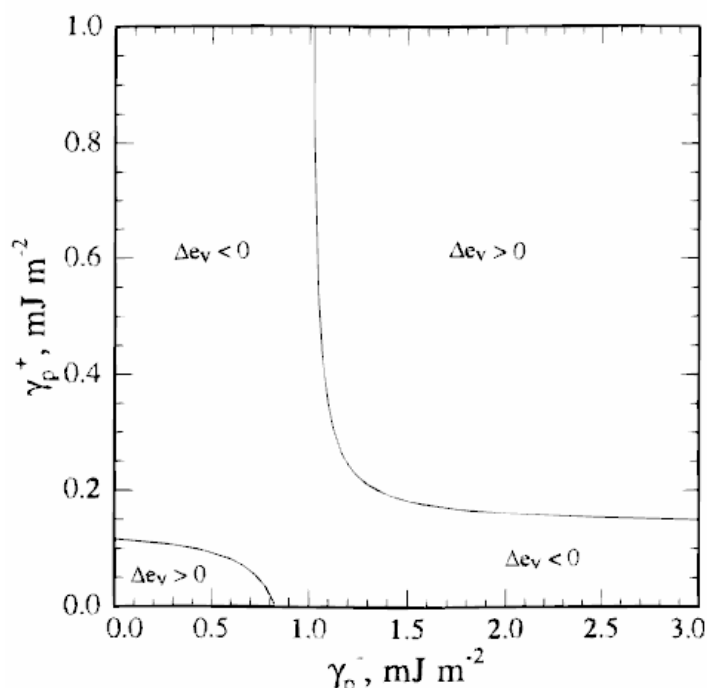


Figure 34 : Carte d'énergie décrivant la dépendance de la variation d'énergie interne en fonction des paramètres de réactivité des feuillets (acide de Lewis,  $\gamma_p^+$  et base de Lewis  $\gamma_p^-$ ) et du polymère ( $\gamma_p^{LW} = 42 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) pour une argile modifiée octadécylamine. [Vaia'97]



L'utilisation des procédés de mélangeage des polymères à l'état fondu nécessite de considérer également les paramètres thermomécaniques en plus des critères de transport de masse et de diffusion pour expliquer le phénomène de séparation des feuillets par intercalation du polymère à l'état fondu.

H. R. Dennis et al. [Dennis'01] ont montré que l'état de dispersion des charges lamellaires est également influencé par les paramètres de transformation lors du procédé en fondu en étudiant différents profils d'extrudeuse et de configurations de vis (fig. 35) pour un composite PA6 chargé de MMT modifié par un ammonium quaternaire 15A ou 30B (5% massique). Les extrudeuses choisies sont une mono-vis et trois extrudeuses bi-vis qui se différencient par le type de rotation et l'interpénétration des vis. Pour chaque type de bi-vis, ils construisent différents profils de vis qui permettent de proposer trois niveaux d'intensité de cisaillement (faible, moyen ou important). A chaque vis est estimée un temps de séjour moyen, une distribution de temps de séjour et un degré de flux retour.

Les résultats rassemblés dans le tableau 7 et les images MET (fig. 36) montrent que pour le système PA6-OMMT étudié, le degré d'exfoliation est fonction d'un équilibre entre le temps de séjour moyen et le degré de flux de retour et qu'un cisaillement excessif est défavorable. Le cisaillement amorce la dispersion en cassant les agglomérats de lamelles en fragments plus petits puis un temps de séjour suffisant doit permettre le délaminage des lamelles. La compatibilité chimique matrice/charge est nécessaire quels que soient les paramètres d'extrusion. En résumé (fig. 37 et 38):

- Si la compatibilité chimique est évidente, l'exfoliation ne posera pas de problème.
- Si la compatibilité chimique est moins évidente, le procédé peut optimiser l'exfoliation.
- En absence d'affinité chimique, modifier les paramètres du procédé n'aboutira pas à l'exfoliation.

**Killion Single Screw****Japan Steel Works Co-Rotating Twin Screw**

Low Shear



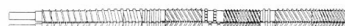
Medium Shear



Low Shear



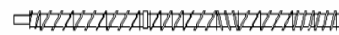
Medium Shear



High Shear



Low Shear



Medium Shear



High Shear

**Figure 35 : Profils de vis utilisés dans la monovis (killion), la bi-vis corotative (Japan Steel Works, Low et Medium Shear à gauche), la bi-vis contrarotative à vis interpénétrée (Low, Medium, High Shear au centre), la bi-vis contrarotative à vis non interpénétrée (Low, Medium, High à droite). [Dennis'01]**

Extruder and screw type	XRD basal spacing (Å)	XRD area under curve	TEM platelets or intercalates per 6.25 cm <sup>2</sup> (at 130,500 ×)	Extruder mean residence time (s)	Normalized variance $\sigma^2$
Single screw extruder					
30B	30.9	120	13	141	0.0049
15A	32.2	825	4	141	0.0049
Twin screw extruder					
Co-rotating intermeshing					
Low shear 15A	36.2	382	7	67	0.090
Medium shear 15A	37.7	146	16	153	0.113
Counter-rotating intermeshing					
Low shear 15A	34.4	263	8	47	
Medium shear 15A	38.0	106	14	102	0.0557
Medium shear 30B	No Peak	No Peak	35	102	0.0557
High shear 15A	37.9	164	10	117	0.049
Counter-rotating non-intermeshing					
Low shear 15A	34.7	581	11	108	0.0895
Medium shear 15A	No Peak	No Peak	27	162	0.0653
High shear 15A	37.9	277	20	136	0.0579

**Tableau 7 : Paramètres associés à l'analyse de l'état de dispersion pour les différents nanocomposites obtenus. [Dennis'01]**

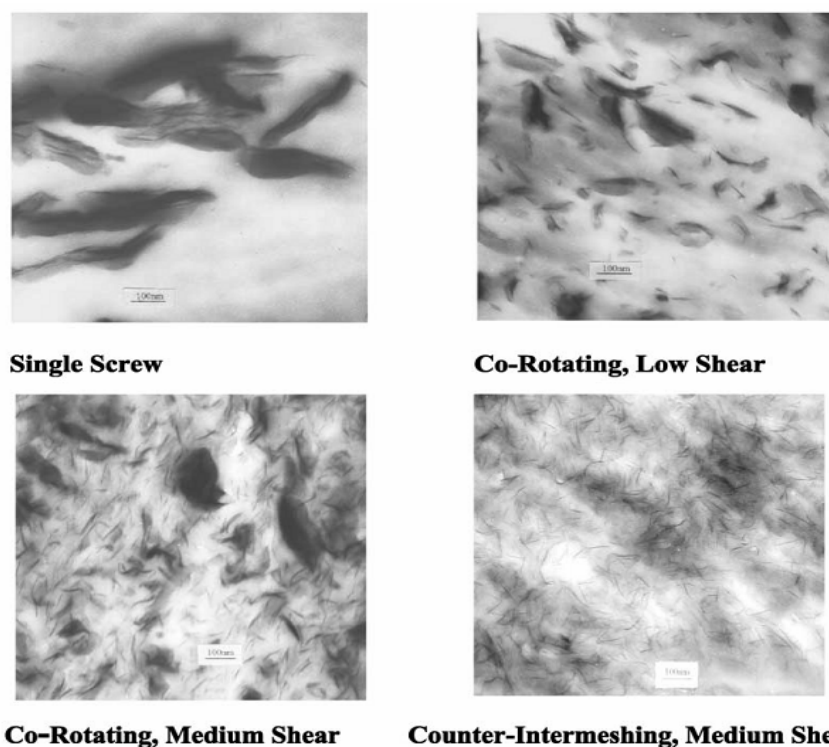


Figure 36 : Clichés TEM pour quelques nanocomposites préparé à partir du PA6/15A pour différentes configurations de vis. [Dennis'01]

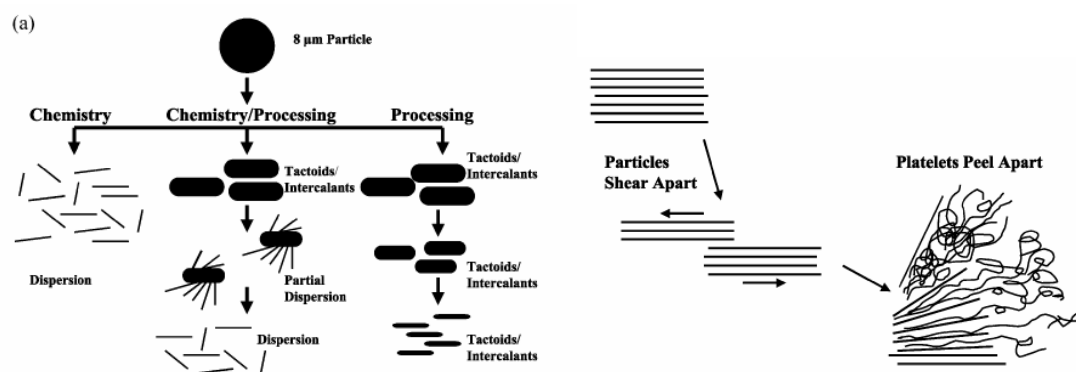


Figure 37 : Mécanismes proposés pour décrire la dispersion des lamelles dans la matrice durant le procédé en fondu. (a) illustre les interactions entre le traitement chimique et les conditions du procédé. (b) décrit le délaminage des lamelles sous l'action des contraintes de cisaillement. [Dennis'01]

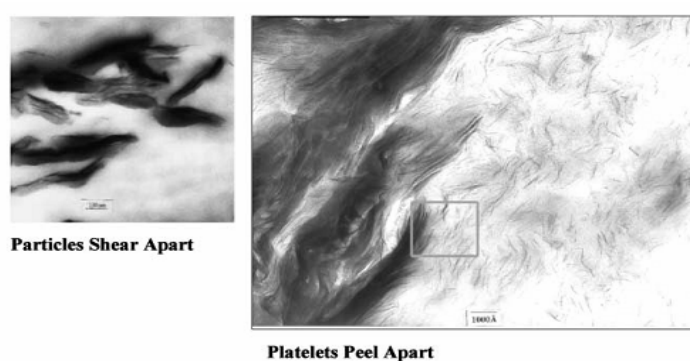
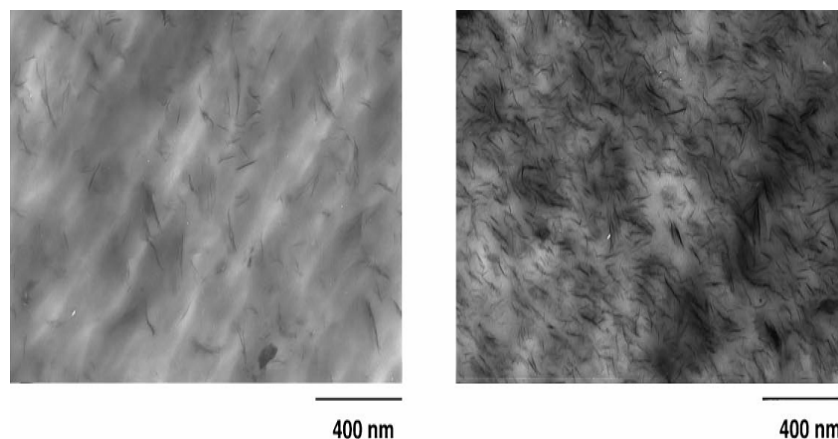


Figure 38 : Cliché TEM illustrant le délaminage des lamelles sous l'action des contraintes de cisaillement

J.W. Cho et al. [Cho'01] ont synthétisé du PA6 chargé de OMMT traité par un ammonium quaternaire au moyen d'une extrudeuse bi-vis et d'une extrudeuse monovis et étudié l'influence de la température du procédé, du temps de séjour et de la quantité de cisaillement et concluent en faveur du procédé d'extrusion bi-vis (fig. 39).



**Figure 39 : Clichés TEM illustrant la morphologie des nanocomposites obtenus par (gauche) monovis, (droite) bi-vis. [Cho'01]**

Le faible temps de séjour dans la mono-vis et le passé thermomécanique expliquent cette différence de dispersion. Pour le procédé en bi-vis, la température d'extrusion n'a que peu d'impact sur les propriétés mécaniques. Par contre, la vitesse de rotation des vis ou un second passage dans l'extrudeuse améliorent sensiblement les propriétés mécaniques et l'état de dispersion.

T. D. Fornes et al. [Fornes'01] ont étudié l'influence de la masse molaire de la matrice sur la qualité de la dispersion des lamelles pour trois grades de PA 6 (HMW, MMW, LMW) et une MMT modifiée par un ammonium quaternaire dans un procédé en extrudeuse bi-vis. La dispersion est favorisée par les masses molaires élevées car la viscosité de la matrice liée à sa masse molaire permet de développer de fortes contraintes de cisaillement (fig. 40). Le mécanisme de Dennis et al. [Dennis'01] est repris (fig. 41) : rupture des agglomérats de lamelles préalablement empilées, destruction sous contrainte des empilements de feuillets en fragments de quelques lamelles puis individualisation des lamelles sous l'effet combiné des contraintes et de la diffusion des chaînes macromoléculaires. La dernière étape nécessite l'interaction entre polymère et charge, apportée par la modification chimique des surfaces de la lamelle.

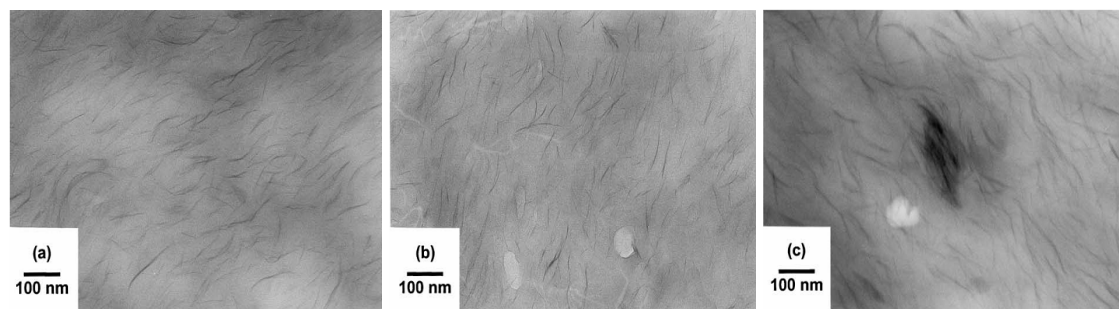


Figure 40 : Cliché TEM illustrant les morphologies des nanocomposites à base de MMT à 3.0% en masse (a) de PA6 HMW, (b) de PA6 MMW, (c) de LMW. [Fornes'01]

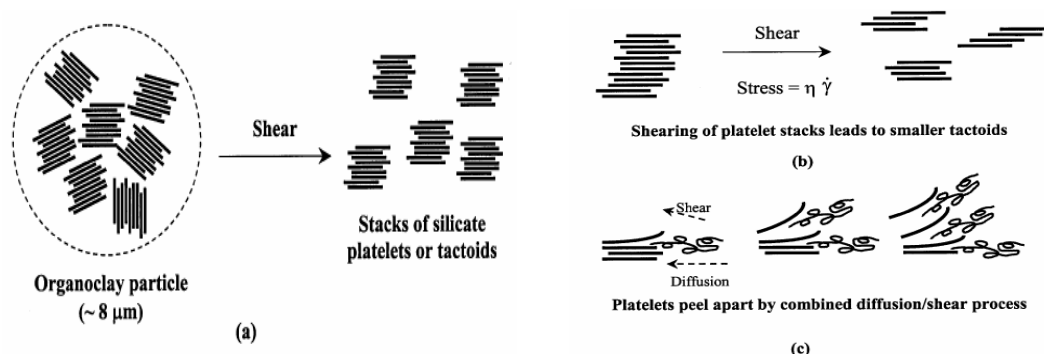


Figure 41 : Mécanisme décrivant les étapes de dispersion des feuillets procédé en fondu : (a) Rupture des agglomérats de charges, (b) rupture des tactoïdes de lamelles, (c) délaminage des lamelles sous l'effet combiné des contraintes de cisaillement et de la diffusion des chaînes du polymère. [Fornes'01]

Schön et al. [Schön'02] ont élaboré un nanocomposite à base d'élastomère SBR et d'argile modifiée avec les trois agents d'intercalation OC1, OC2 et OC3 (fig. 42). OC1 est une argile organophile à base d'hectorite synthétique tandis que OC2 et OC3 sont de type montmorillonite. Les différents argiles organophiles se différencient uniquement par la taille de leur distance interfoliaire (OC1 avec 2.7 nm, OC2 avec 3.1 nm et OC3 avec 3.6 nm). Les mélanges sont réalisés au moyen d'un mélangeur interne et la concentration en argile est de 15% massique. Ils observent une dispersion médiocre dans le cas de l'échantillon avec l'OC1 alors que l'échantillon OC3 présentent une structure intercalée et exfoliée (fig. 43). Selon le modèle thermodynamique dans le cas OC3, la présence de grandes chaînes alkyl autorise un gain d'entropie qui contrebalance la perte d'entropie qui accompagne la diffusion des macromolécules de la matrice dans l'espace interfoliaire. Pour l'échantillon OC1, la barrière entropique n'est pas compensée par les interactions favorables entre les fonctions phénols de l'intercalant et les cycles aromatiques de la matrice. Toutefois, on peut s'interroger sur la structure réellement exfoliée de l'échantillon OC3 sur l'image MET à faible grandissement.

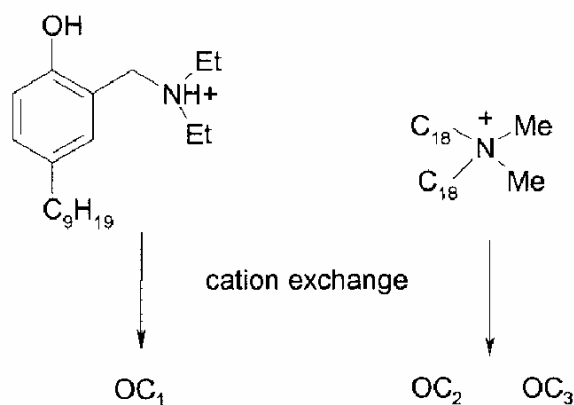


Figure 42 : Description de la structure des intercalants ammoniums quaternaires. [Schon'02]

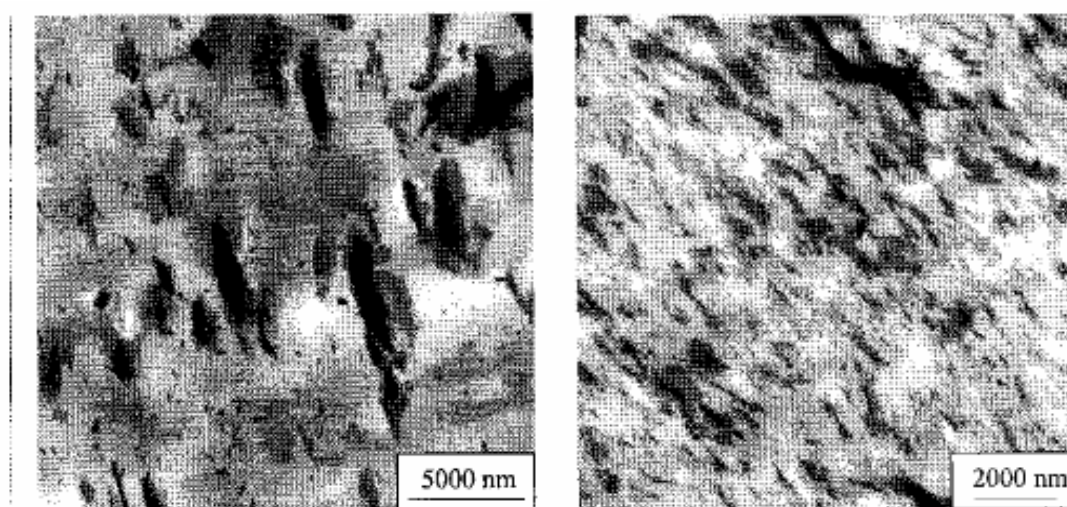


Figure 43 : Image MET des systèmes SBR/ $OC_1$  (gauche) et SBR/ $OC_3$  (droite). [Schon'02]

L'état de dispersion est amélioré en combinant un passage au mélangeur interne et une reprise au moyen d'un mélangeur à cylindre (fig. 44). Le mélangeur à cylindre permet de générer d'importantes forces de cisaillement pour casser les agglomérats afin de permettre à la matrice de délaminer les feuillets selon le mécanisme de Fornes et al. [Fornes'01].

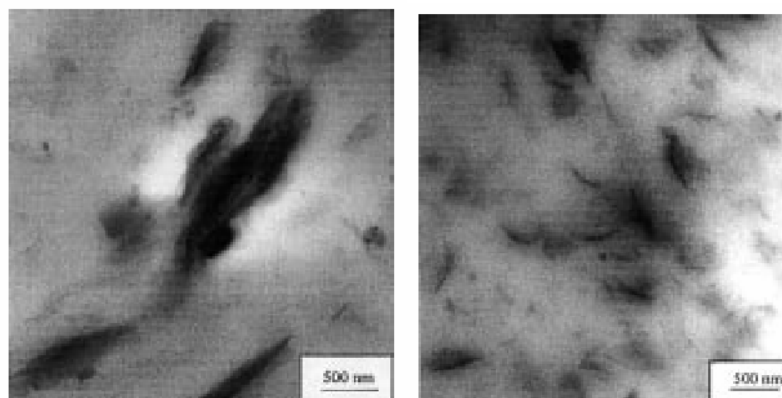
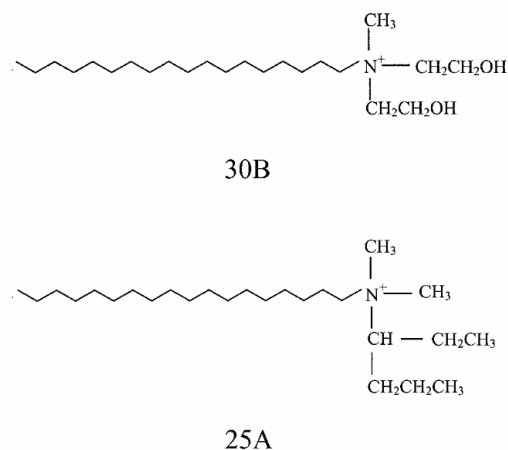


Figure 44 : Image MET du SBR/ $OC_2$  après passage au mélange interne (gauche) et suivi d'un passage au mélangeur à cylindre (droite). [Schon'02]

Kim et al. [Kim'02] ont étudié les paramètres influençant l'intercalation et l'exfoliation comme la masse molaire d'une matrice PA6, la température ou la nature de l'intercalant organophile 30B ou 25A (fig. 45). Les auteurs étudient également l'impact du cisaillement en préparant les échantillons en absence de cisaillement ou en présence de cisaillement d'intensité variable.



**Figure 45 : Structure chimique des intercalants organique 30B et 25A**

En absence de cisaillement, pour un traitement avec des fonctions favorisant l'interaction avec la matrice PA6, l'intercalation et l'exfoliation sont améliorées avec une matrice présentant une masse molaire plus faible, par augmentation de la température et par le temps de cuisson (fig. 46). Ils associent ces résultats à la mobilité des chaînes macromoléculaires qui favorise leur pénétration dans l'espace interfoliaire. Dans le cas d'un intercalant ne présentant pas d'interactions favorables (25A), aucune de ces paramètres n'a d'influence.

Pour les échantillons obtenus sous cisaillement, les résultats sont en contradiction avec ceux de Fornes et al. [Fornes'01] car les échantillons avec la matrice de faible masse molaire présentent une meilleure intercalation et exfoliation (fig. 47). La distance interfoliaire maximale est atteinte avec la plus faible masse molaire ou la plus haute température. Les auteurs considèrent que c'est donc plutôt le phénomène de diffusion des macromolécules qui gouverne l'intercalation et l'exfoliation plutôt que la contrainte de cisaillement appliquée lors du procédé en fondu. Le cisaillement contribue à homogénéiser le système en cassant les agglomérats et améliore la diffusion des macromolécules dans l'espace interfoliaire. Les mêmes conclusions sont données par Tanoue et al. [Tanoue'06] et Nassar et al. [Nassar'05] avec une matrice polystyrène.

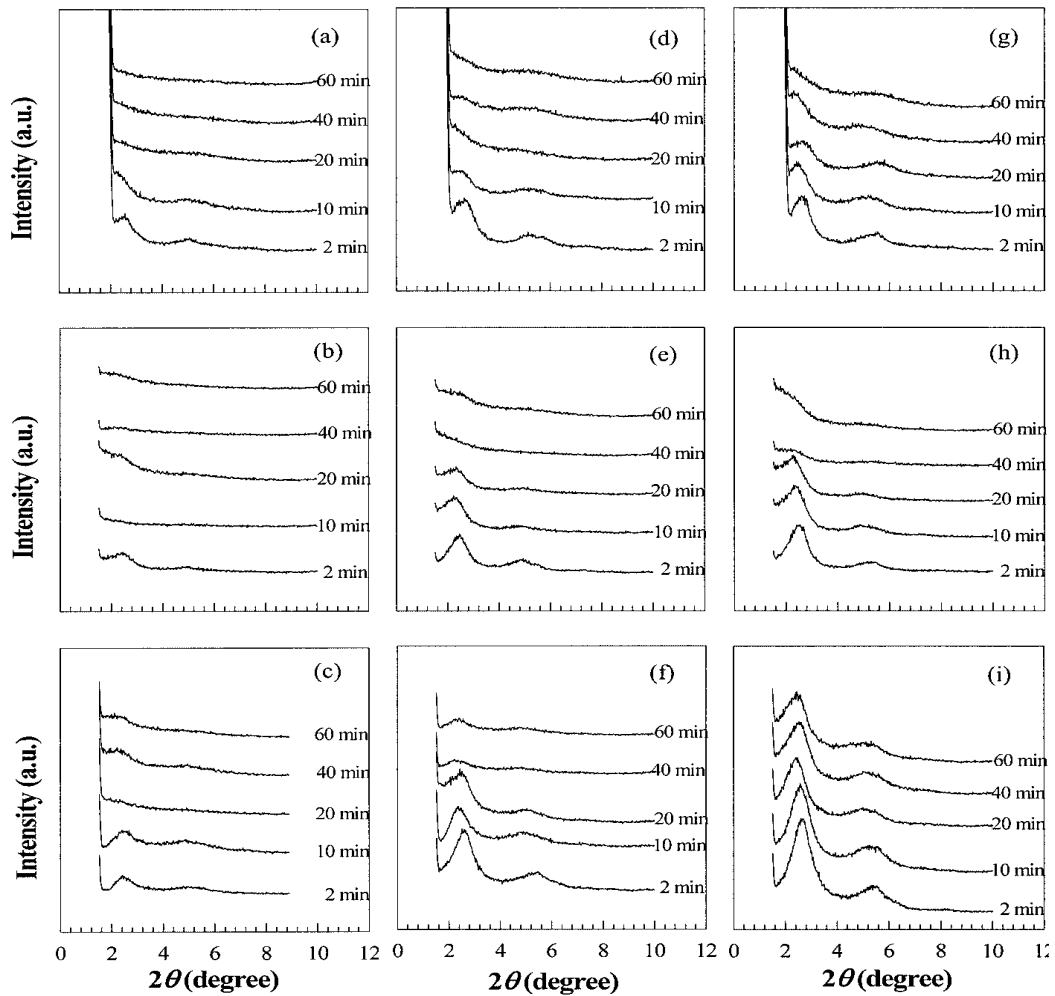


Figure 46 : Spectres DRX en fonction du temps de recuit et de la température de recuit pour le système PA6/30B préparé par simple recuit sans cisaillement : (a) 14K/30, 250°C ; (b) 14K/30, 240°C ; (c) 14K/30, 230°C ; (d) 22K/30, 250°C ; (e) 22K/30, 240°C ; (f) 22K/30, 230°C ; (g) 48K/30, 250°C ; (h) 48K/30, 240°C ; (i) 48K/30, 230°C. Le temps de recuit est indiqué sur la courbe. [Kim'02]

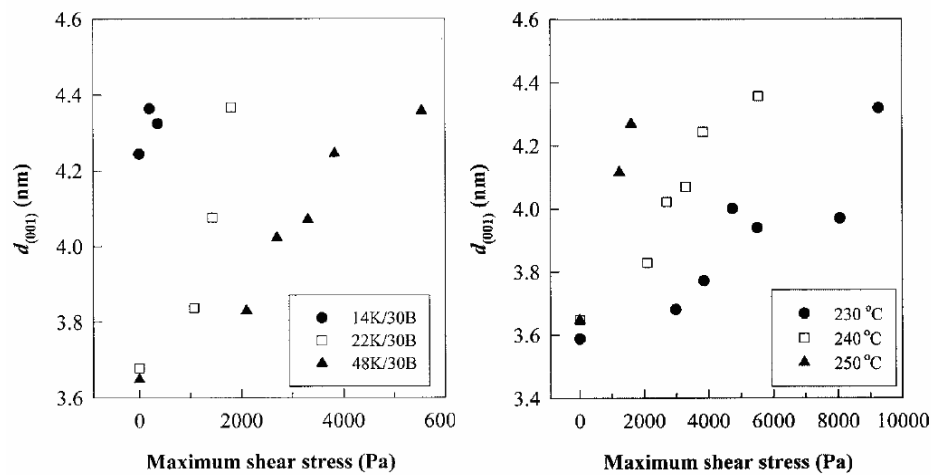


Figure 47 : Effet de la contrainte de cisaillement maximale sur l'espace interfoliaire  $d_{(001)}$  pour différentes masses molaires de la matrice (gauche). Effet de la contrainte de cisaillement maximale  $d_{(001)}$  pour différentes températures pour un mélange de 6 min. [Kim'02]



Bousmina [Bousmina'06] propose une estimation de l'énergie d'interaction feuillet-feuillet en fonction de la distance interfoliaire dans le cas des argiles. Ainsi à faible distance, l'énergie d'adhésion des feuillets associée aux forces de Van der Waals est prédominante et il faudrait une énergie colossale pour pouvoir séparer les feuillets (fig. 48). A titre de comparaison, pour une distance de 1 nm (lorsque les feuillets ne sont pas modifiés par un intercalant organique), l'énergie d'adhésion des feuillets est près de 5 fois supérieure à l'énergie de liaison C-C d'une chaîne hydrocarbonée. Dans ces conditions, l'exfoliation par pur effet mécanique aboutira à une dégradation de la matrice. Par contre, avec une distance interfoliaire de l'ordre de 4 nm (en utilisant un intercalant organophile), on diminue l'énergie d'adhésion des feuillets en deçà de celle de la liaison C-C.

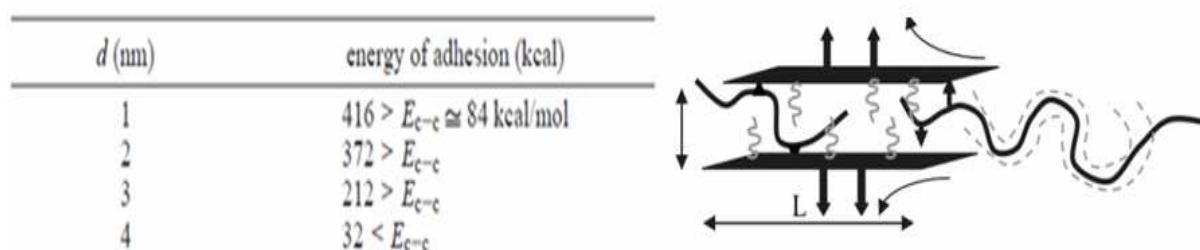


Figure 48 : Energie d'interaction entre deux feuillets d'argile en fonction de la distance interfoliaire  $d$  (gauche). Croquis décrivant la diffusion de la chaîne de polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile (droite). [Bousmina'06]

D'autre part, Bousmina attribue à la masse molaire de la matrice deux effets antagonistes. Elle intervient par la viscosité à la diminution de la taille des agglomérats de charge. Mais elle joue aussi un rôle dans la diffusion des chaînes dans l'espace interfoliaire. Bousmina estime le coefficient de diffusion des macromolécules par la relation (équ. 4) :

$$D = D_r \cdot f \quad (\text{équ. 4})$$

Où  $D_r$  est le coefficient de diffusion des chaînes dans la matrice et  $f$  est un paramètre qui dépend de la distance interfoliaire et du rayon de giration. Dans la théorie de reptation des chaînes,  $D_r$  s'exprime par la relation (équ.5) :

$$D_r = \frac{R_{ee}^2 \cdot M_e \cdot \rho \cdot R \cdot T}{135 \cdot M^2 \cdot \eta} \quad (\text{équ. 5})$$

Où  $R_{ee}$  exprime la distance entre fin de chaîne d'un polymère de masse  $M$ .  $M_e$ ,  $\rho$  et  $\eta$  représentent respectivement la masse entre enchevêtrement, la masse volumique et la viscosité.  $R$  et  $T$  représentent la constante des gaz parfaits et la température.

Le tableau 8 présente l'ordre de grandeur des temps de diffusion calculés pour des macromolécules en fonction de la distance interfoliaire  $d$  et de la viscosité de la matrice pour

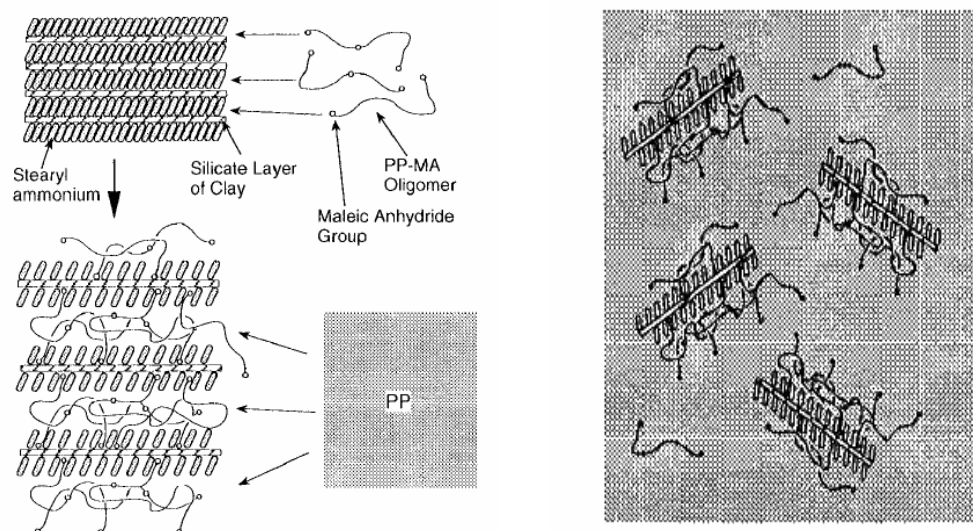
des valeurs de  $D$  comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Le temps de diffusion passe de plus de 100 h pour les espaces faibles ou les viscosités élevées à quelques dizaines de secondes pour un espace 7 fois plus grand et une viscosité  $10^4$  fois plus faible. Pour obtenir les meilleures conditions d'exfoliation en voie fondue, l'auteur préconise deux étapes, l'une de diffusion avec un cisaillement peu intense, favorisant l'augmentation de l'espace interfoliaire par le choix d'intercalant organophile-agent compatibilisant, l'autre où on intensifie le cisaillement pour aboutir à l'exfoliation des feuillets.

$d$ (nm)	viscosity (Pa.s)	time
1	$10^6$	151 h
2	$10^5$	17 h
3	$10^4$	67 min
7	$10^2$	22 s

**Tableau 8 : Temps de diffusion calculé pour la diffusion de la macromolécule de polymère entre deux feuillets séparés par une distance interfoliaire  $d$ . [Bousmina'06]**

## I.2.4 Voie fondue avec utilisation d'agent de compatibilisation

Lorsque la matrice ne présente pas d'interactions favorables, il est nécessaire d'ajouter des agents de compatibilisation. Kawasumi et al. [Kawasumi'97] utilisent un oligomère polypropylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique (PP-g-MA) avec un mécanisme d'exfoliation combinant plusieurs phénomènes (fig. 49).



**Figure 49 : Représentation schématique du mécanisme de dispersion des feuillets d'argile dans une matrice polypropylène avec l'aide du PP-g-MA. [Kawasumi'97]**

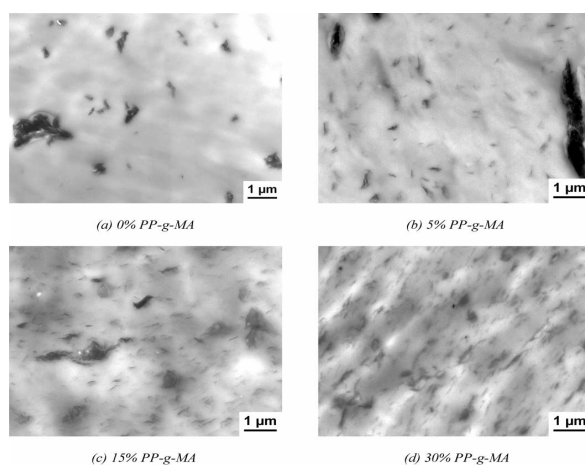
L'action des agents intercalants organophiles est limitée à l'agrandissement des feuillets. Le rôle de l'agent compatibilisant est primordial car il a la possibilité de créer des interactions à la surface des feuillets par l'intermédiaire des fonctions anhydride maléique ou des fonctions acides dérivées qui permettent à l'oligomère de pénétrer l'espace interfoliaire, d'agrandir celui-ci et de fragiliser les interactions entre feuillets (fig. 50). Pendant le mélangeage, la matrice PP pénètre les feuillets intercalés par le PP-g-MA.



**Figure 50 : Image MET d'un mélange PP/PP-g-MA/C18-MMT (70.8% massique PP, 21.9% massique PP-g-MA, 7.3% massique C18-MMT dont 4.77% inorganique). [Kawasumi'97]**

La miscibilité entre le compatibilisant et la matrice est essentielle. Ainsi avec des agents compatibilisants PP-g-MA de différentes masses molaires et de différents taux de greffage en anhydride maléique, les auteurs n'observent pas de différence significative pendant l'étape d'intercalation. Par contre, lors de l'ajout de la matrice polypropylène, l'exfoliation est meilleure pour le système qui présente la masse molaire la plus élevée. La miscibilité est meilleure avec le PP-g-MA de masse élevée et de faible taux de greffage. Kato et al. [Kato'97], Reichter et al. [Reichter'00] puis Marchant et al. [Marchant'02] ont proposé des critères de choix des compatibilisants pour les systèmes PP/PP-g-MA/nanocharge : soit le nombre d'acide disponible (7 à 52), soit le rapport molaire entre le groupe fonctionnel et le compatibilisant (MA/PP-g-MA). Ainsi pour un rapport élevé, il suffit de 10% massique de PP-g-MA pour atteindre l'exfoliation.

Lertwimolnun et al. [Lertwimolnun'05] ont analysé l'influence du taux de compatibilisant PP-g-MA (1% massique d'anhydride maléique) et des paramètres de mise en œuvre sur l'état d'exfoliation pour des nanocomposites PP/MMT organophile. La concentration en compatibilisant a une influence directe sur l'état de dispersion avec des agglomérats pour des taux de PP-g-MA inférieur à 10%, une exfoliation partielle à 15%, un état stable à partir de 30% (fig. 51 et 52). Les auteurs n'observent pas une influence significative des paramètres de mise en œuvre sur la distance interfoliaire et sur le phénomène d'intercalation en DRX (fig. 53) mais une influence sur le comportement rhéologique avec une variation du module élastique à basse fréquence que certains auteurs associent à des variations de l'état d'exfoliation [Krishnamoorti'96, Krishnamoorti'97, Krishnamoorti'01, Fornes'01]. Le module augmente avec un temps de mélange plus important ou une vitesse des rotors plus importante (fig. 54).



**Figure 51 : Image MET (x10000) des systèmes PP/PP-g-MA/MMT pour différentes concentration de PP-g-MA. [Lertwimolnun'05]**

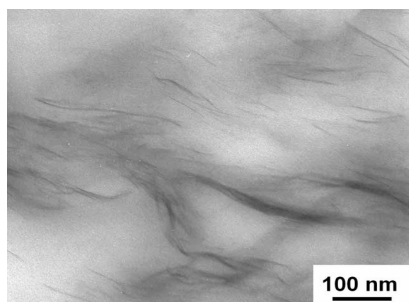


Figure 52 : Image MET ( $\times 100000$ ) du système PP/PP-g-MA/MMT à 30% massique en PP-g-MA. [Lertwimolnun'05]

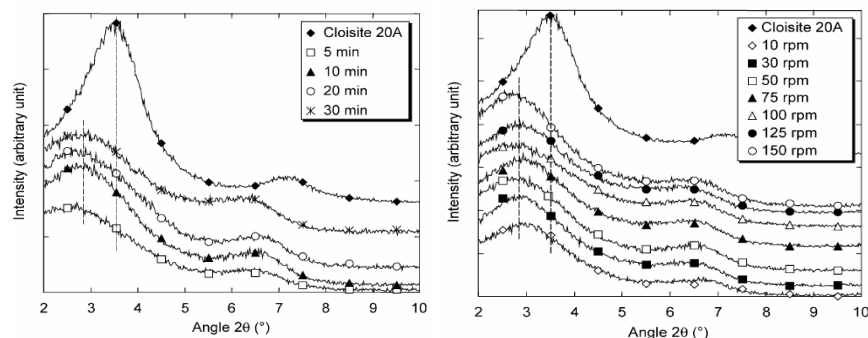


Figure 53 : Spectres DRX du système PP/PP-g-MA/MMT (80/15/5) pour différents temps de mélangeage (gauche) et pour différentes vitesses de vis (droite). [Lertwimolnun'05]

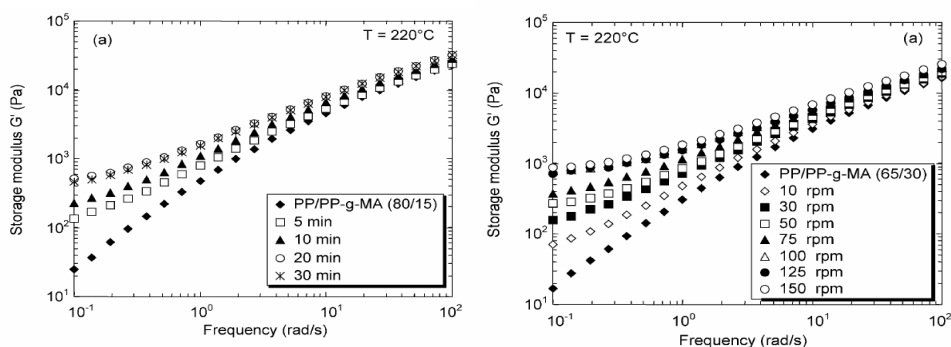
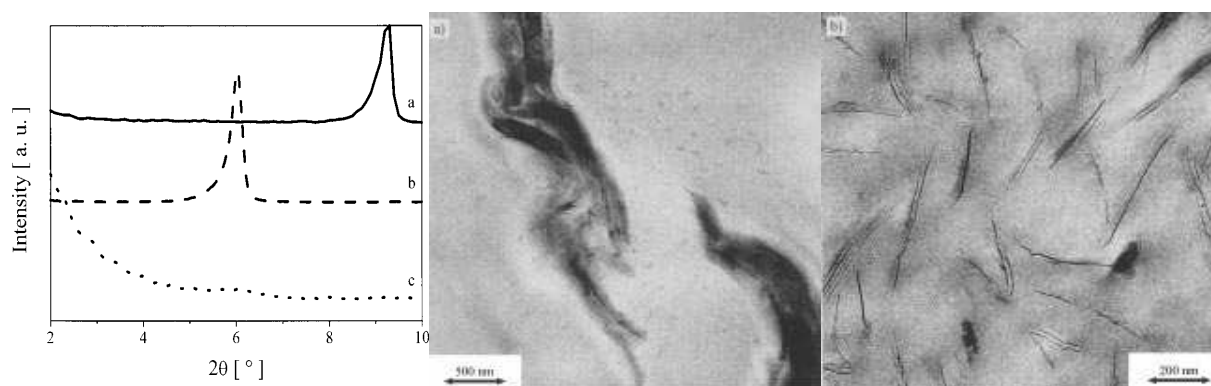


Figure 54 : Spectres du module élastique  $G'$  du système PP/PP-g-MA/MMT pour différents temps de mélangeage (gauche) et pour différentes vitesses de vis (droite). [Lertwimolnun'05]

Hoffman et al. [Hoffman'00] se sont intéressés à l'élaboration de nanocomposite à partir de mica synthétique et de polystyrène. En présence d'oligomère polystyrène ( $DP=52$ ) fonctionnalisé amine qui sert à la fois d'agent intercalant et d'agent compatibilisant (AT-PS). Par comparaison, ils utilisent un autre agent d'intercalation, le 2-phényléthylamine (PEA) qui peut être considéré comme un polystyrène avec un  $DP$  de 1. Le pic de DRX pour la charge modifiée PEA traduit une intercalation tandis que pour la charge modifiée par l'oligomère polystyrène on n'observe pas de pic, résultats confirmés par l'observation MET (fig. 55).



**Figure 55 : Spectre DRX du (a) mica non modifié, (b) du mica modifié PEA, (c) du mica modifié AT-PS. Images MET des systèmes (a) PS-PEA et (b) PS-AT-PS pour une concentration de 8% massique. [Hoffman'00]**

## I.2.5 Voie fondue avec utilisation d'une phase aqueuse de charges lamellaires

Récemment, la littérature décrit l'élaboration de nanocomposites chargés MMT non traité [Korbee'99, Hasegawa'03, Yu'05, Fedullo'06, Fedullo'07] pour faire l'économie d'une étape de modification de la charge et éviter une chute de la stabilité thermique du composite finale par l'utilisation de charges organophiles qui amorcent et catalysent le processus de dégradation thermique. Ils envisagent donc de réaliser un nanocomposite chargé MMT en utilisant les propriétés de gonflement de la MMT par l'eau.

Hasegawa et al. [Hasegawa'03] ont réalisé un nanocomposite de nylon 6 chargé montmorillonite, par un procédé d'extrusion (fig. 56) dans lequel la charge lamellaire est préalablement dispersée dans l'eau (slurry). Les charges ne sont pas modifiées chimiquement et sont exfoliées dans l'eau. Les lamelles sont introduites dans le polymère en phase fondue. Le phénomène d'exfoliation ne pose plus de problème car les propriétés de gonflement de la montmorillonite en phase aqueuse permettent une dispersion plus facile. L'étape de transport de masse, de diffusion et d'intercalation des chaînes macromoléculaires dans le processus traditionnel ne gouverne plus l'exfoliation des lamelles au sein de la matrice. Par contre, le maintien de l'exfoliation au sein de la matrice repose sur l'obtention de fines gouttelettes d'eau contenant le minimum de lamelles possibles (l'idéal étant une seule lamelle). L'eau est ensuite éliminée (fig. 57).

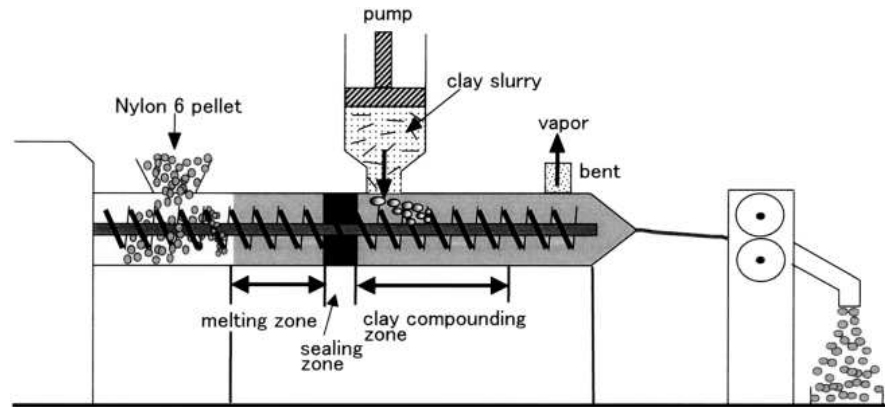


Figure 56 : Schéma décrivant le procédé d'élaboration du système nylon6/MMT avec utilisation d'un slurry MMT non traité. [Hasegawa'03]

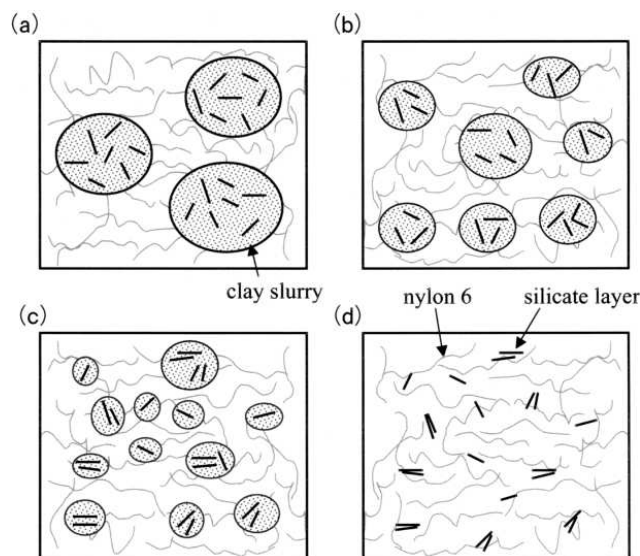


Figure 57 : Schéma décrivant le mécanisme du slurry MMT non traité dans la matrice nylon 6 pendant le procédé en voie fondue. [Hasegawa'03]

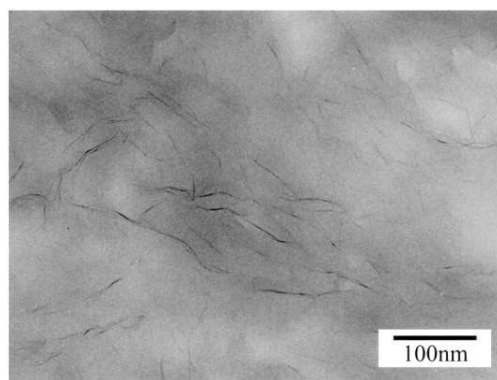
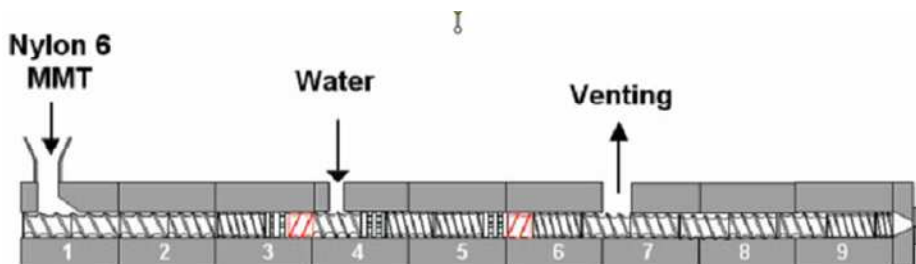


Figure 58 : Image MET du nylon 6/slurry MMT non traité présentant des feuillets exfoliés. [Hasegawa'03]

Pour ce système charge/matrice, les auteurs obtiennent d'excellents résultats d'exfoliation comme l'illustre l'image MET de la figure 58. Ils expliquent cette réussite par le caractère hydrophile de la matrice qui autorise une certaine stabilité de la dispersion des

lamelles. Par contre, aucune information n'est donnée sur l'intensité du cisaillement mise en jeu.

L'idée d'utiliser de la montmorillonite hydrophile non traitée est reprise par Yu et al. [Yu'05] et Fedullo et al. [Fedullo'06, Fedullo'07]. Le premier utilise le PA6 et le MMT sous forme de poudre qu'ils introduisent dans l'extrudeuse et y incorporent l'eau pendant l'extrusion par injection sous pression (fig. 59), avec une consommation en eau qui est moins importante par rapport au procédé de Hasegawa et al.



**Figure 59 : Profil de vis utilisé dans le procédé d'extrusion bi-vis par injection d'eau pour la préparation du PA6/MMT. [Yu'05]**

Ils comparent ensuite l'échantillon obtenu (nylon 6/MMT-water) avec les mélanges avec une montmorillonite organophile (nylon 6/OMMT) et avec charge non organophile sans utilisation d'eau (nylon 6/MMT).

Les résultats en DRX (fig. 60) et les clichés MET (fig. 61) montrent l'efficacité de leur procédé. Lorsque la matrice est mélangée avec la charge sans apport d'eau, on observe une distance interfoliaire de 1.5 (1.2 nm pour le MMT non modifié) expliquée par les interactions polaires entre le MMT et le nylon qui permettent la pénétration dans l'espace entre les feuillets pendant le procédé de mélangeage avec une efficacité limitée. Si on injecte en aval l'eau durant le procédé, on observe une plus grande distance (1.9 nm) car l'eau est à la fois agent de gonflement de la MMT et plastifiant du nylon 6. Les auteurs interprètent la diminution du pic DRX avec l'augmentation du débit d'eau comme une prédominance du phénomène d'exfoliation des feuillets au dépend d'une intercalation. Les observations au MET montrent des agglomérats de lamelles avec de très faibles zones d'exfoliation dans le cas du système nylon6/MMT (fig. 61a et 61b), une dispersion plus fine et plus homogène de feuillets exfoliés avec quelques zones où il subsiste des tactoïdes de lamelles dans l'échantillon avec injection d'eau (fig. 61c et 61d). Les morphologies observées sont remarquablement similaires aux morphologies d'un système nylon 6 avec de la MMT organophile (fig. 61e et 61f).



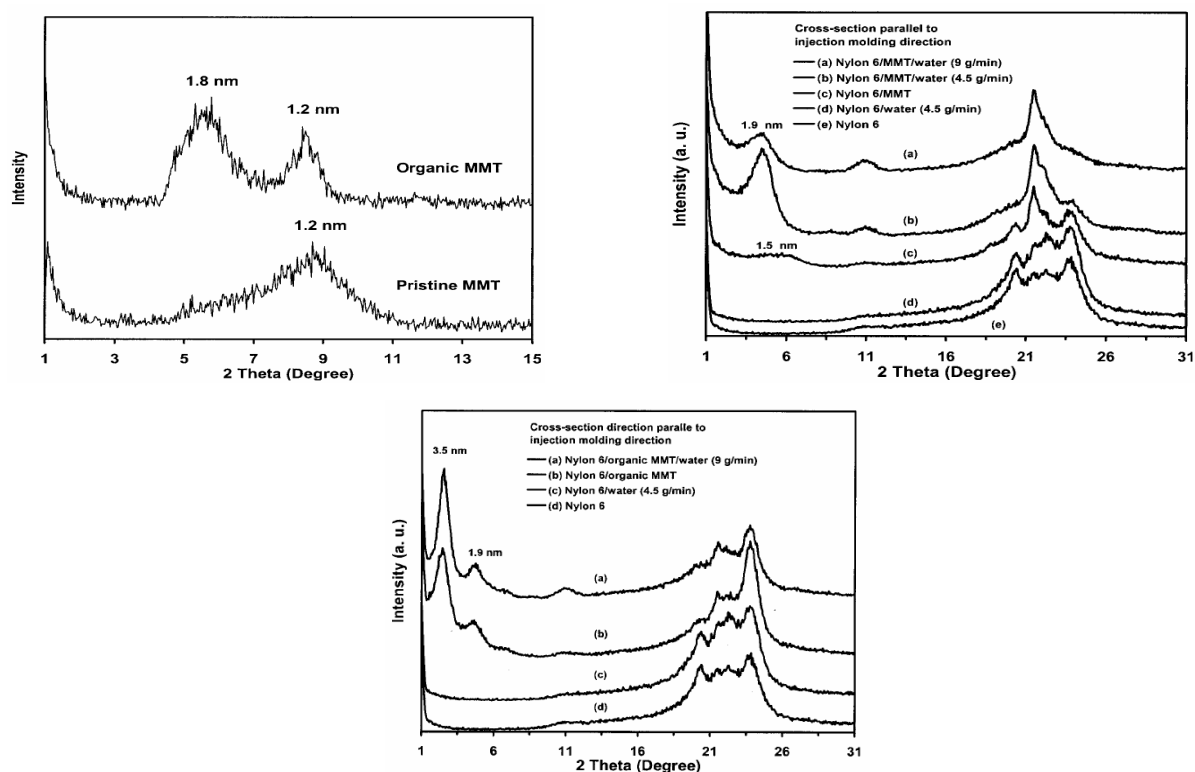


Figure 60 : Spectre DRX du MMT non traité et du MMT modifié organophile. Spectres DRX des systèmes nylon6/MMT (95/5) en présence et en absence d'eau pendant l'extrusion bi-vis. Spectres DRX des systèmes nylon6/MMT organophile (95/5) en présence et en absence d'eau pendant l'extrusion bi-vis. [Yu'05]

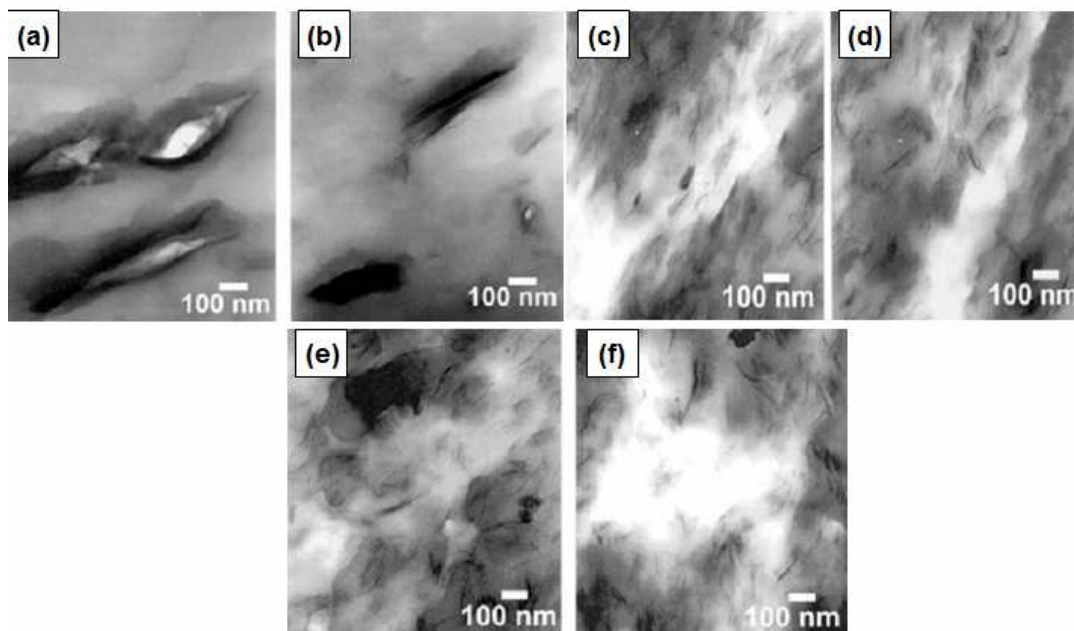


Figure 61 : Clichés MET pour les mélanges (a) et (b) PA6/MMT-pristine 95/05, (c) et (d) PA6/MMT-water 95/05 avec une injection à 9 g/min et (e) et (f) PA6/OMMT 95/05. [Yu'05]

Fedullo et al. [Fedullo'06] propose un mécanisme différent de celui de Hasegawa : Pendant le procédé, l'eau vient rapidement s'immiscer dans le système nylon 6/MMT et va intercaler et gonfler les feuillets de la MMT en inhibant les interactions feuillet-feuillet. Puis sous l'effet des contraintes de cisaillement générées, les feuillets sont dispersés dans la matrice. Après élimination de l'eau, les interactions polaires de la matrice avec la surface des feuillets permettent de maintenir l'état de dispersion sans ré-agglomération (fig. 62).

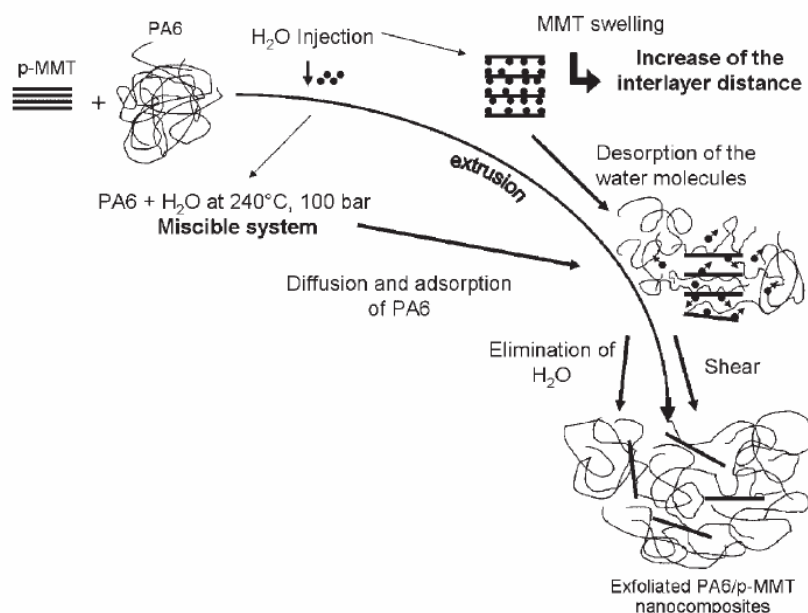


Figure 62 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion des feuillets MMT non traité avec le système d'injection d'eau dans le système PA6/MMT. [Fedullo'06]

Molajavadi et al. [Molajavadi'10] se sont interrogés sur l'influence du contact intime entre l'eau, la matrice et la charge argileuse sur l'état d'intercalation/exfoliation. Les échantillons sont élaborés par plusieurs passages en extrusion bi-vis en présence et en absence d'injection d'eau (fig. 63, le nombre indique la concentration massique en MMT dans l'échantillon).

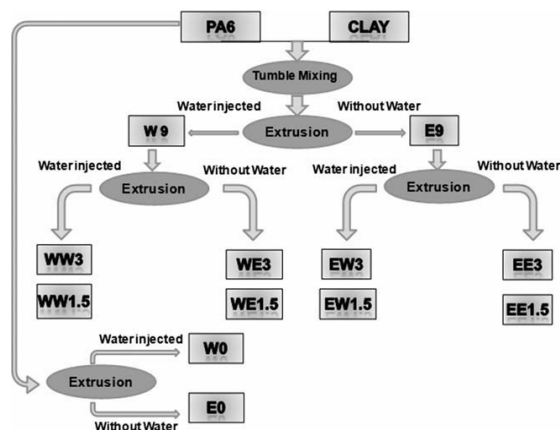


Figure 63 : Schéma décrivant les étapes de préparation des échantillons pour cette étude et leur nomenclature. [Molajavadi'10]

La qualité d'exfoliation mesurée varie selon l'ordre  $EE3 < EW3 < WE3 < WW3$  (fig. 64). Pour expliquer les résultats, les auteurs suggèrent que le contact intime entre l'eau et le PA6/MMT, plus long dans le cas du WW3, est le paramètre clé. L'eau joue un rôle de plastifiant du PA6 et abaisse la viscosité de celui-ci. Les auteurs parviennent aux mêmes conclusions que Kim et al. [Kim'02] et n'observent aucune influence du débit d'eau injecté contrairement à Yu et al. [Yu'05]. L'élaboration de nanocomposite en fondu par injection d'eau est gouvernée par un mécanisme de diffusion contrôlée. Ainsi c'est la compétition entre les contraintes de cisaillement induites par la matrice et la diffusion contrôlée des macromolécules qui conduit à l'état de final de dispersion des feuillets. La présence de l'eau conduit à une diminution des contraintes de cisaillement induites par la matrice mais améliore la mobilité et la diffusion des macromolécules. Dans ces travaux, l'hydrophilie du PA6 et son affinité avec l'eau et l'argile non modifiée sont des avantages.

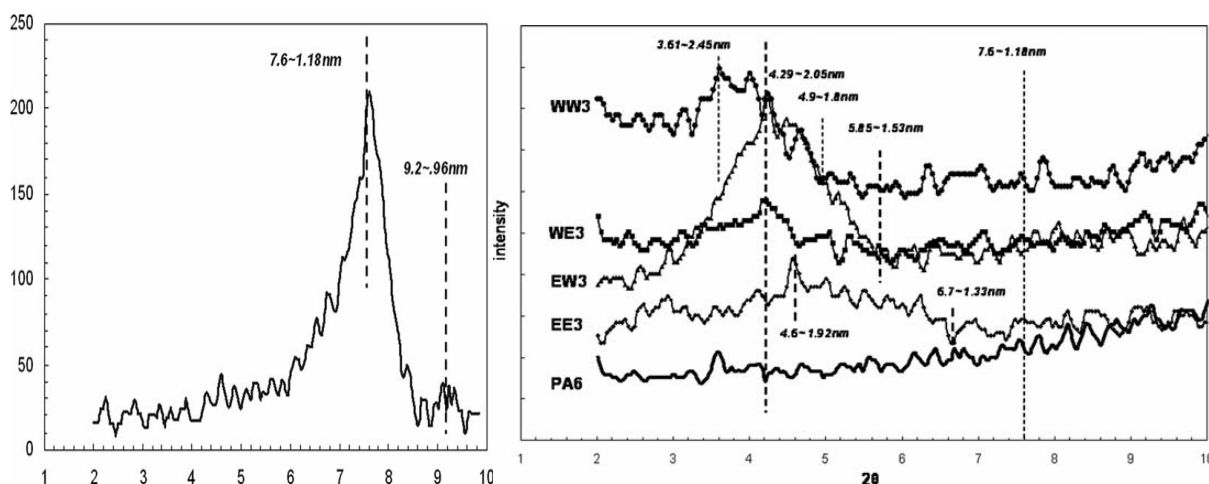
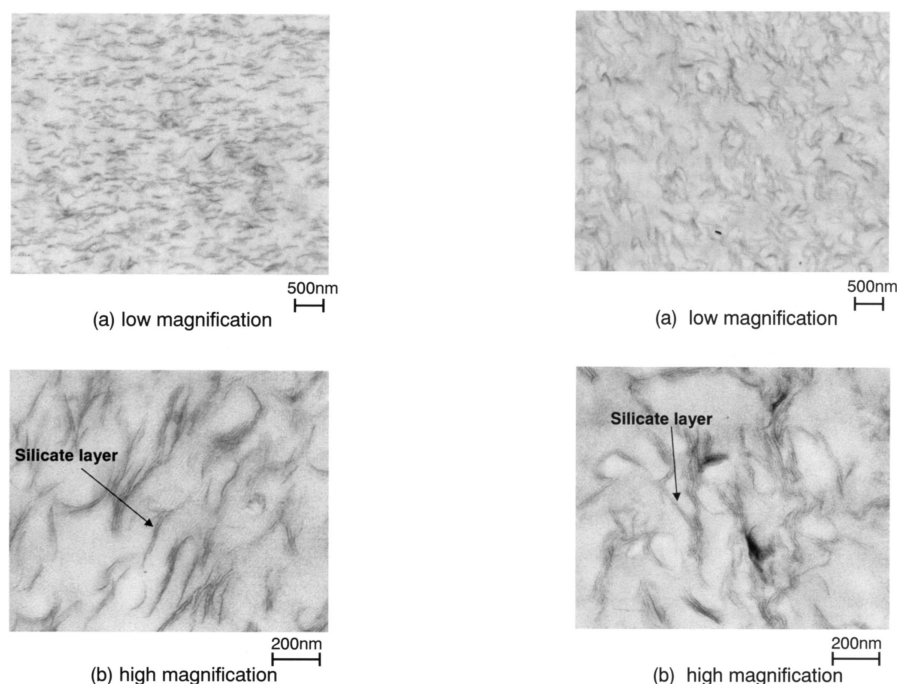


Figure 64 : Spectre DRX de la MMT non traité (gauche). Spectres DRX de la matrice PA6 et des échantillons PA6/MMT avec une concentration de 2.7% massique (droite). [Molajavadi'10]

Kato et al. [Kato'04] étudient la possibilité de transposer le procédé dans l'élaboration de polypropylène avec une montmorillonite en réalisant en une seule étape d'extrusion, l'intercalation/exfoliation des feuillets dans la matrice par l'effet combiné de l'eau, de l'agent organophile (OMT) et de l'agent compatibilisant (MA-g-PP).

Ils utilisent une extrudeuse bi-vis corotative avec un L/D de 77, nécessaire pour l'élaboration du nanocomposite. Le profil de vis spécifique comporte 4 sections. La première est composée de malaxeurs et d'éléments à pas direct, pour assurer un pré-mélangeage entre le polypropylène fondu, la montmorillonite, l'agent organophile octadécyltriméthylammonium (OTM) et l'agent compatibilisant MA-g-PP. La deuxième zone sert à l'introduction de l'eau dans le mélange, limitée par deux bagues d'étanchéité afin de

maintenir la pression de vapeur d'eau et d'éviter l'évaporation pour générer une phase aqueuse (slurry) dans laquelle la MMT est exfoliée. La zone contient de nombreux malaxeurs afin de disperser la phase aqueuse contenant les feuillets dans la matrice polypropylène. Les troisième et quatrième sections comprennent un événement de dégazage pour éliminer l'eau du système. Les auteurs obtiennent au final un échantillon avec une morphologie exfoliée très proche de celle observée pour un polypropylène obtenu par un procédé traditionnel (utilisation d'une charge organophile et de MA-g-PP) (fig. 65).



**Figure 65 : Image MET du système (gauche a, b) PP/MA-g-PP/MMT/OMT en présence d'eau et du système (droite a, b) PP/MA-g-PP/OMMT en absence d'eau avec un prétraitement organophile du MMT. [Kato'04]**

Les auteurs proposent le mécanisme décrit sur la figure 66. La première étape consiste en une dispersion mécanique de la montmorillonite qui reste sous forme d'amas de feuillets non intercalés (a). Dans une seconde étape, l'eau injectée vient préférentiellement entourer les amas de feuillets hydrophiles plutôt que le polypropylène hydrophobe et la montmorillonite gonfle naturellement en présence d'eau. Les feuillets se trouvent disperser dans la matrice sous l'effet du cisaillement. En parallèle, l'échange cationique entre le sodium compensateur et l'agent intercalant OTM se produit (b) et permet de maintenir temporairement l'exfoliation des feuillets dans la matrice hydrophobe avec le départ de l'eau (c). A ce moment, les chaînes MA-g-PP viennent se fixer à la surface des feuillets et permettent à ces dernières de se stabiliser à l'état exfolié dans la matrice (d).

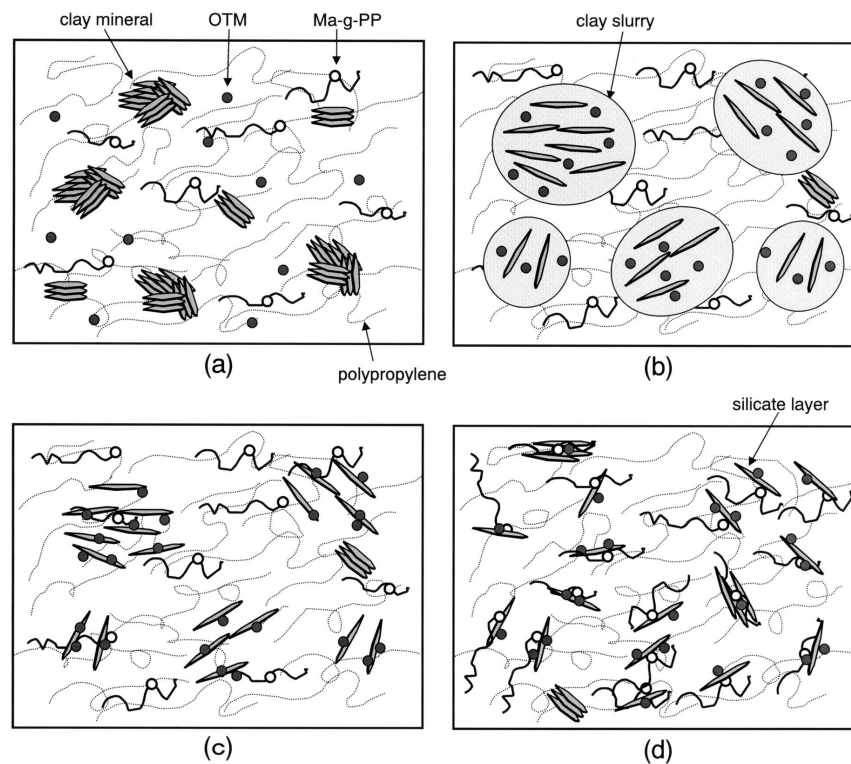


Figure 66 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion du MMT en une seule étape dans la matrice polypropylène. [Kato'04]

## I.3 Propriétés des matériaux nanocomposites

L'introduction de nanocharges dans la matrice conduit à la modification des propriétés du matériau. La présence d'une anisotropie de forme, les morphologies développées ainsi que l'interface charge/matrice générée en sont les principaux moteurs. L'existence d'une interphase entre la matrice et les nanocharges induite par la modification organophile de ces dernières va également affecter le matériau. L'échelle de taille nanométrique entre les feuillets, suffisamment dispersées et les macromolécules va bouleverser en profondeur les caractéristiques de la matrice.

### I.3.1 Influence sur le comportement rhéologique

La littérature décrit de nombreux travaux qui tentent de comprendre l'influence de l'état de dispersion, et notamment le degré d'exfoliation des feuillets, sur le comportement rhéologique du nanocomposite et la relation structure-propriété induite. En effet, la mesure rhéologique à l'état fondu est un outil de choix puisque le comportement rhéologique est fortement influencé par la structure nanométrique et les interactions à l'interface, deux paramètres essentiels dans l'élaboration des nanocomposites lamellaires.

Il est établi que dans la zone d'écoulement, les polymères non chargés avec une distribution de masse étroite présentent pour  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  un comportement en loi de puissance proportionnelle à  $\omega^2$  et  $\omega$  respectivement.

Dans le cas des LNC, Krishnamoorti et al. [Krishnamoorti'97] ont mis en évidence des comportements singuliers avec des pentes de modules  $\log G'(\omega)$  et  $\log G''(\omega)$  en fonction de  $\log \omega$  qui sont inférieures à 2 et 1 pour des systèmes polycaprolactones/MMT où les macromolécules sont directement greffées à la surface des feuillets par synthèse in-situ. La figure 67 présente la courbe maîtresse à 55°C du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence  $\omega$ . La valeur de la pente en zone terminale décroît avec l'augmentation de la concentration en charge et cette décroissance est attribuée à la formation d'un réseau percolant de charge. Cependant, l'élaboration des nanocomposites en voie in-situ concerne des matrices avec des distributions de masse molaires larges qui peuvent perturber l'interprétation des observations.

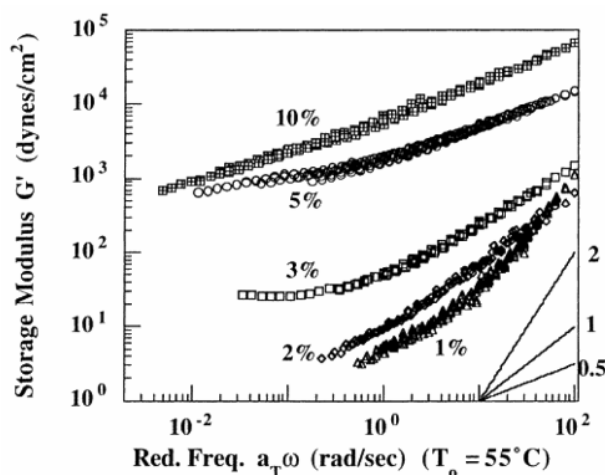


Figure 67 : Spectre du module élastique  $G'$  des systèmes PCL/MMT. La concentration massique en MMT est indiquée sur la figure. La courbe maîtresse est obtenue par application de la superposition temps-température à la température de référence de 55°C. [Krishnamoorti'97]

Fornes et al. [Fornes'01] étudient les nanocomposites PA6/MMT avec différentes masses molaires (HMW, MMW et LMW). L'état d'exfoliation s'améliore avec la masse molaire. Les nanocomposites présentent un comportement non newtonien alors que celui des matrices est newtonien (fig. 68). Le comportement non newtonien est exacerbé dans le cas des systèmes HMW et MMW et les auteurs le corrélient avec un meilleur état d'exfoliation. Cette corrélation entre l'état d'exfoliation et le comportement rhéologique est également évoquée pour l'analyse du module élastique  $G'$ . Les auteurs relèvent une dépendance entre  $G'$  et la morphologie des nanocomposites. Le comportement dans la zone terminale est selon eux directement reliée aux différents états d'exfoliation des trois matrices considérées avec une pente qui décroît avec l'augmentation de l'état d'exfoliation (fig. 69).

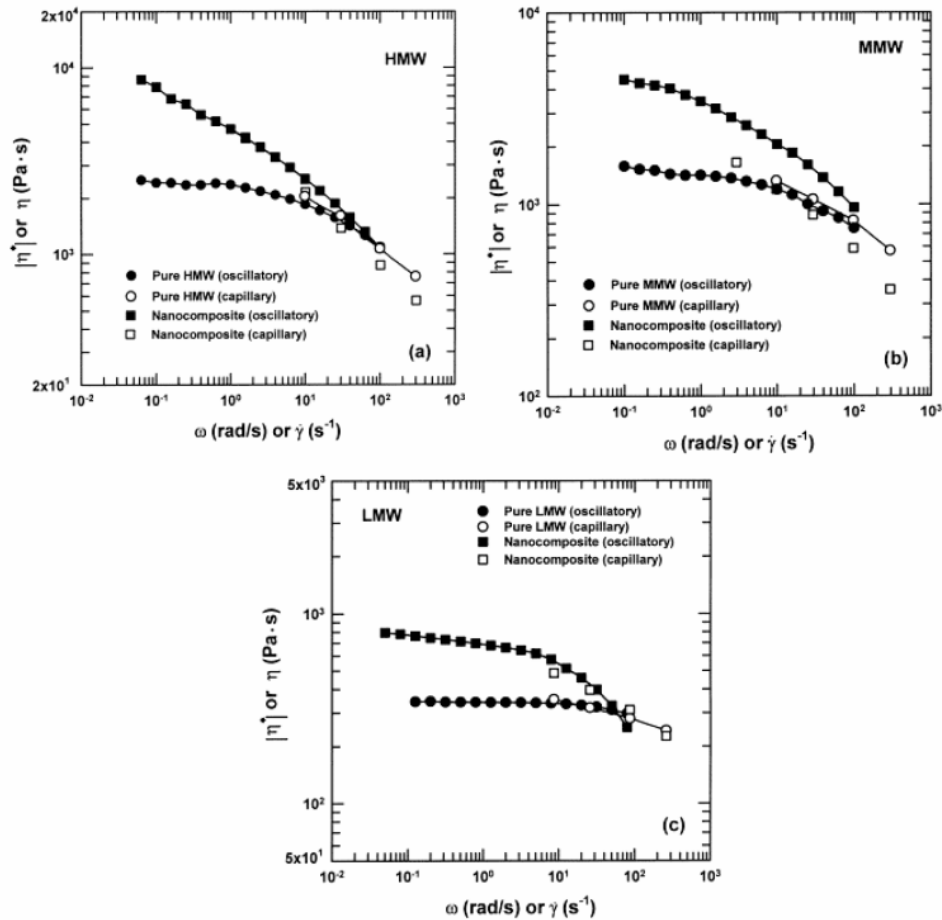


Figure 68 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique avec géométrie plan-plan et viscosité en fonction du gradient de cisaillement en rhéométrie capillaire pour des systèmes PA6/OMMT pour différentes valeurs de la masse moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]

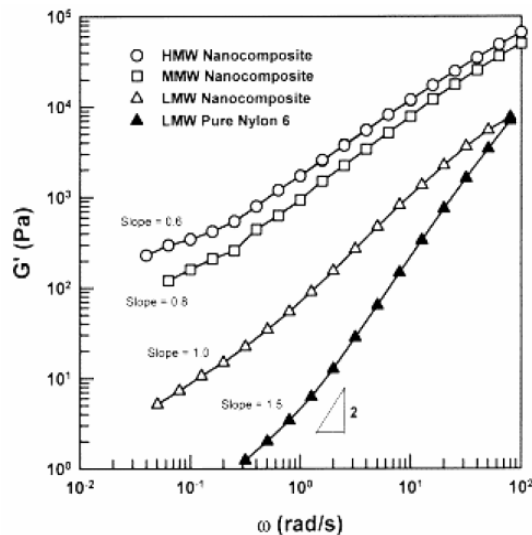
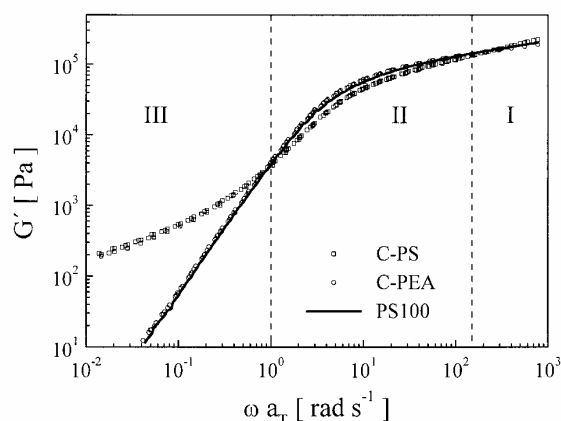


Figure 69 : Spectre du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour la matrice PA6 et trois systèmes PA6/OMMT (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]



Ceci également observé par Hoffman et al. [Hoffman'00] dans le cas de systèmes polystyrènes avec une argile synthétique modifiée par des intercalants à chaînes polystyrènes avec deux masses molaires différentes. Pour une simple intercalation (C-PEA), la réponse rhéologique est très proche de celle de la matrice (PS100). Par contre, pour le système exfolié (C-PS), la signature rhéologique se différencie avec l'émergence d'un plateau à faible fréquence (fig. 70). Leur interprétation rejoint celles d'autres auteurs [Krisnamoorti'97] en considérant la présence d'un réseau percolant de charge.



**Figure 70 : Spectre du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour la matrice PS et les systèmes PS-PEA et PS-AT-PS. [Hoffman'00]**

Lim et al. [Lim'00], Lertwimolnun et al. [Lertwimolnun'04, Lertwimolnun'05] et Durmus et al. [Durmus'07] observent également ce type de comportement respectivement pour des systèmes PS, PP/PP-g-MA et LLPE /PE-g-MA. La variation du module  $G'$  à basse fréquence traduit explicitement l'évolution de l'état d'exfoliation pour un système iso-formulation (fig. 71). Lorsque l'analyse est réalisée sur une série d'échantillons présentant une variation de la concentration en nanocharge (fig. 72), le comportement de  $G'$  à basse fréquence est fonction à la fois de la fraction volumique de charge et de l'évolution du taux d'exfoliation et il est difficile de dissocier les deux contributions.

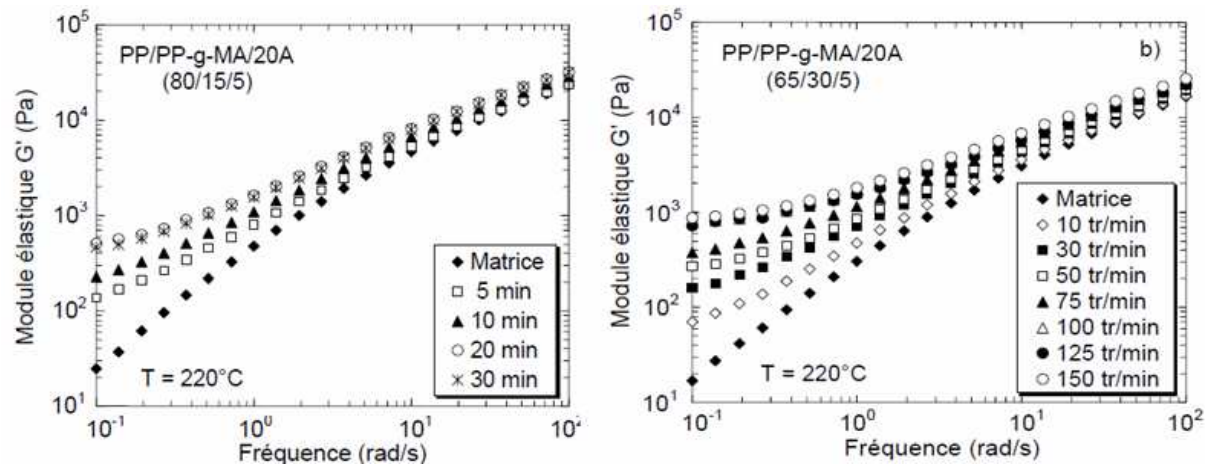


Figure 71 : Spectre du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour les systèmes PP/PP-g-MA/argile. Comparaison des modules  $G'$  pour différents temps de mélange et différentes vitesses de rotation. [Lertwimolnun'04]

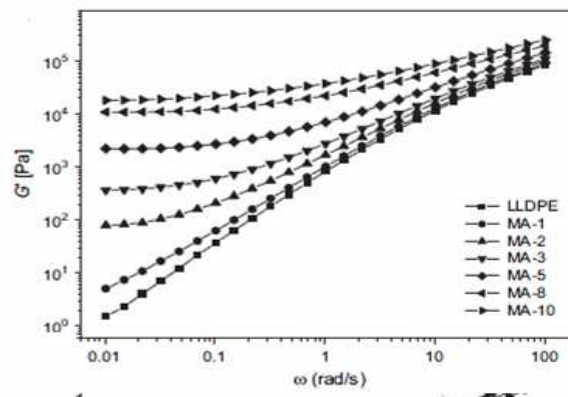


Figure 72 : Spectre du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour des systèmes LLDPE/MA présentant différentes concentrations d'argile. [Durmus'07]

Plusieurs auteurs [Wagener'03, Zhao'05] proposent de relier l'état d'exfoliation à la pente  $n$  de la viscosité complexe  $\eta^*$  à basse fréquence avec une loi de type puissance ( $\eta^* = A \cdot \omega^n$ ) (fig. 73).

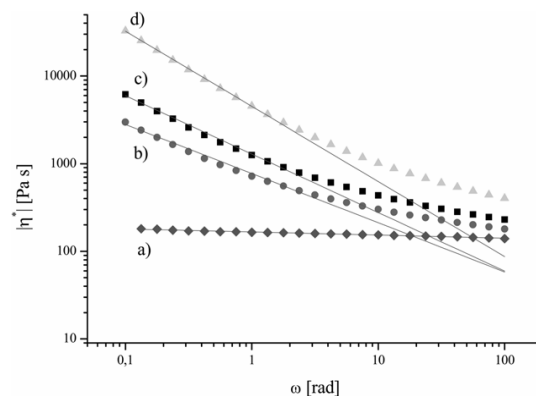


Figure 73 : Exemples de corrélation de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence de la sollicitation avec une loi de type puissance. [Wagener'03]

Vergnes et al. [Vergnes'10] conteste la pertinence de ce paramètre, dont l'obtention par lissage est très dépendante de la fréquence de mesure. L'évolution de  $\eta^*$  évoquant le comportement d'un fluide à seuil, ces auteurs privilégient plutôt l'utilisation d'une contrainte seuil comme paramètre pertinent. Ils utilisent un modèle de type Carreau-Yasuda (éq. 6). avec une contrainte seuil pour le lissage et obtiennent une excellente concordance avec les résultats expérimentaux.

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot [1 + (\lambda \cdot \omega)^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{éq. 6})$$

Où  $\sigma_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\lambda$ ,  $a$ ,  $m$  sont respectivement la contrainte seuil, la viscosité newtonienne, un temps caractéristique, le paramètre de Yasuda et l'indice de pseudo-plasticité. Sur la figure 74, on observe que l'état d'exfoliation concorde avec une valeur de contrainte seuil plus élevée.

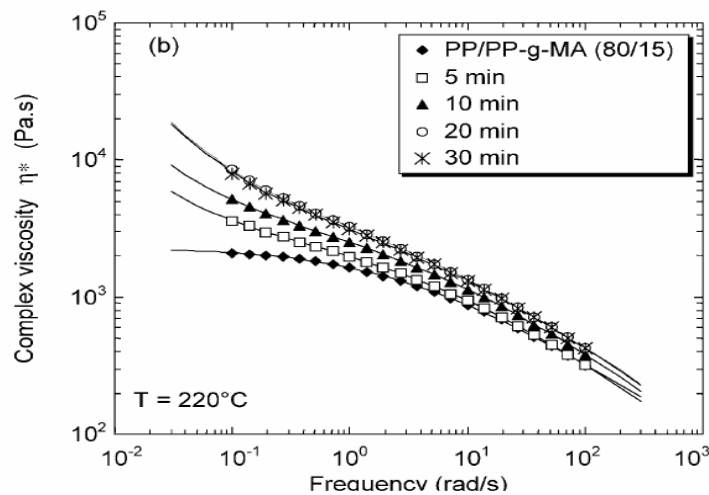


Figure 74 : Exemples de corrélation la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence de la sollicitation avec une loi de type Carreau-Yasuda avec contrainte seuil. [Vergnes'10]

### I.3.2 Influence sur le comportement mécanique en traction

Plusieurs travaux relèvent une augmentation des propriétés mécaniques par l'ajout de nanocharges dans les polymères. La maîtrise des morphologies et la création d'une interface charge/matrice forte sont souvent associées aux gains de performance. Boo et al. [Boo'07] étudient le comportement mécanique en traction des nanocomposites époxy/ZrP (2% massique) avec différents états d'exfoliation et observent que l'échantillon avec le meilleur degré d'exfoliation présente un module de Young et une contrainte à la rupture supérieurs à ceux de la matrice pour un allongement à la rupture similaire (fig. 75). Par contre un échantillon avec une faible exfoliation présente des propriétés mécaniques médiocres.

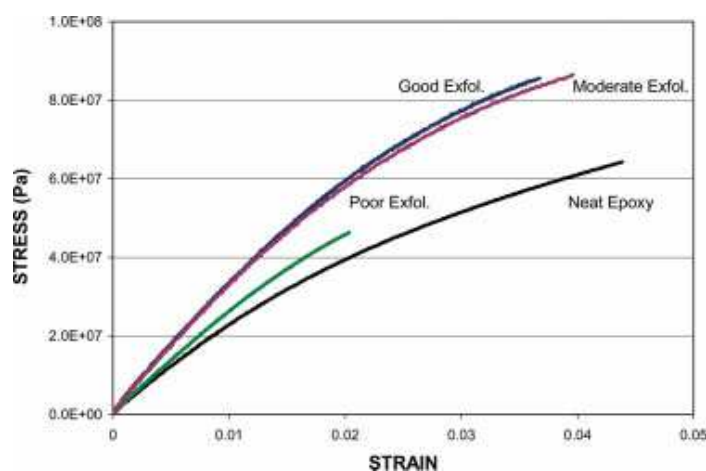


Figure 75 : Module de traction pour des systèmes époxy/ZrP pour différents états d'exfoliation. [Boo'07]

Dans le cas de nanocomposite PA6/MMT, Sinha Ray et al. [Sinha Ray'03] invoquent la présence d'interactions fortes entre la matrice et les feuillets à l'interface pour expliquer le gain de performance mécanique (fig. 76).

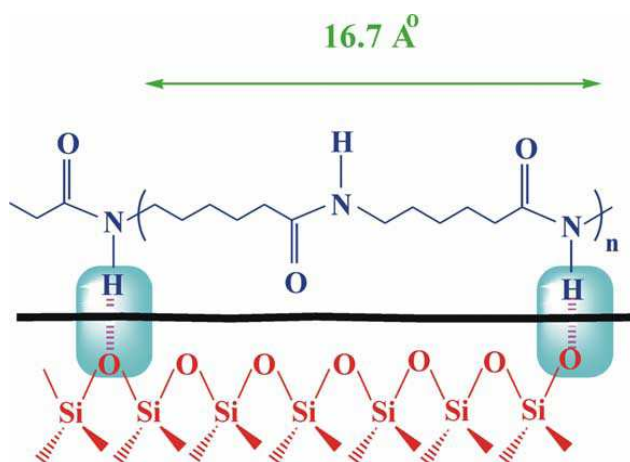


Figure 76 : Schéma décrivant la formation de liaisons hydrogène dans un PA6/MMT. [Ray'03]

La quantité de nanocharge introduite a également un impact sur l'amélioration des propriétés mécaniques. La figure 77 présente l'évolution du module de traction en fonction de la concentration massique en argile. Alexandre et Dubois [Alexandre'00] rapportent une augmentation progressive et significative du module jusqu'à environ 20 % en masse dans le cas de nanocomposites PA6/MMT obtenus en voie fondue.

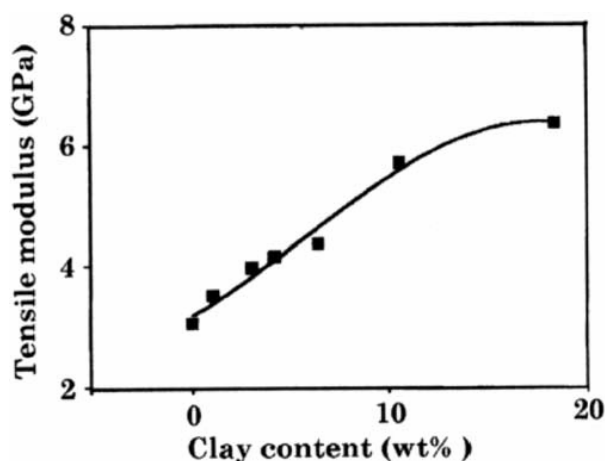


Figure 77 : Effet de la concentration d'argile sur le module de traction sur des systèmes PA6/OMMT. [Alexandre'00]

Fornes et al. [Fornes'01] ont étudié l'impact de la masse molaire de la matrice sur les propriétés mécaniques sur une formulation PA6/MMT organophile. L'addition de MMT conduit à une augmentation générale de la rigidité quelle que soit la masse molaire et la concentration en MMT (fig. 78). Les auteurs constatent aussi une augmentation de la contrainte à la rupture mais qui est liée à la masse molaire de la matrice et à la concentration en MMT du fait d'une moins bonne exfoliation. A 6%, elle est ainsi deux fois moins importante pour la matrice LMW et que la matrice HMW (fig. 78).

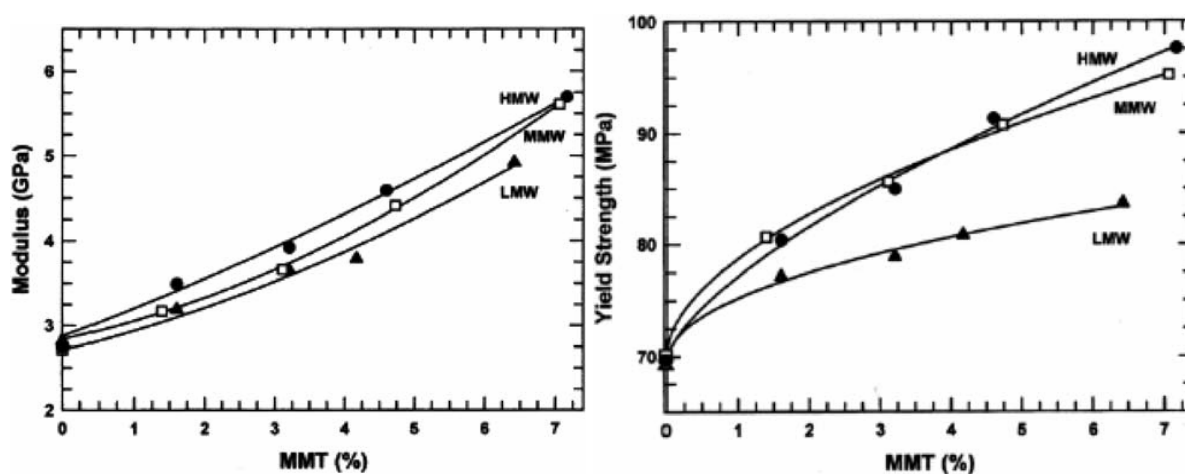


Figure 78 : Module de rupture et contrainte limite d'élasticité en fonction du taux de MMT dans le mélange PA6/OMMT pour différentes masses moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]

La figure 79 présente l'allongement à la rupture pour les nanocomposite PA6/MMT en fonction de la concentration en MMT pour deux vitesses de traction. Une chute importante de l'allongement à la rupture est constatée pour les trois matrices. Mais cette chute beaucoup plus marquée pour la matrice à faible masse molaire pour des faibles concentrations est attribuée à la présence de tactoïdes. Dans le cas de faible masse molaire, elle est indépendante de la vitesse de traction.

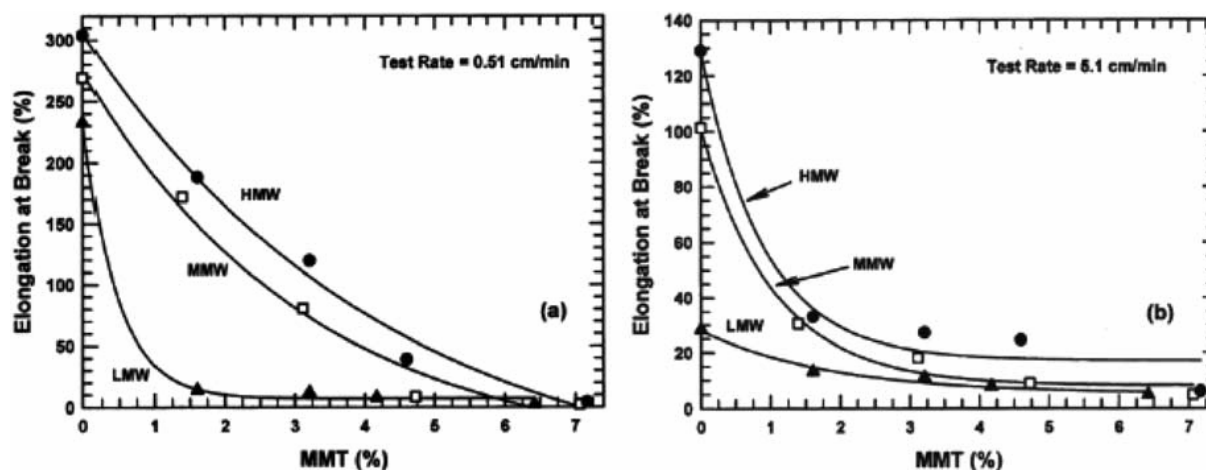


Figure 79 : Allongement à la rupture en fonction du taux de MMT dans le mélange PA6/OMMT pour différentes masses moléculaire (HMW, MMW, LMW). [Fornes'01]

Dans le cas d'une matrice polypropylène/argile organophile (fluoromica - ME), Reichert et al. [Reichert'00] proposent une étude complète de l'influence de plusieurs intercalants alkylamines (C4, C6, C8, C12, C16 et C18) et de compatibilisants polypropylènes greffés anhydride maléique, à différents taux de MA (2.9% ou 4.2% massique), sur les propriétés mécaniques du matériau.

Les auteurs comparent deux formulations (fig. 80) pour observer l'influence du compatibilisant couplé à l'impact de la chaînes alkyl (C8 ou C12) de l'intercalant organophile et la concentration en nanocharge. Ils observent ainsi une augmentation générale de la rigidité et de la contrainte à la rupture par rapport à la matrice. Sur la figure 80, les auteurs constatent que l'ajout de compatibilisant amène un gain de rigidité du même ordre de grandeur quel que soit le taux de greffage. Ce gain est exacerbé dans le cas d'argile modifié par un intercalant présentant une chaîne alkyl plus longue.

Par contre le taux d'anhydride maléique présente une influence remarquable sur la contrainte à la rupture qui augmente avec le taux de greffage et avec les longues chaînes alkyl. La figure 81 présente l'évolution du module de Young et de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de carbones de l'intercalant et avec ou sans compatibilisant. En présence de compatibilisant, les propriétés d'allongement et d'impact chute de manière drastique du

fait de l'immiscibilité entre la matrice et le PP-g-MA pour des concentrations élevées d'anhydride maléique.

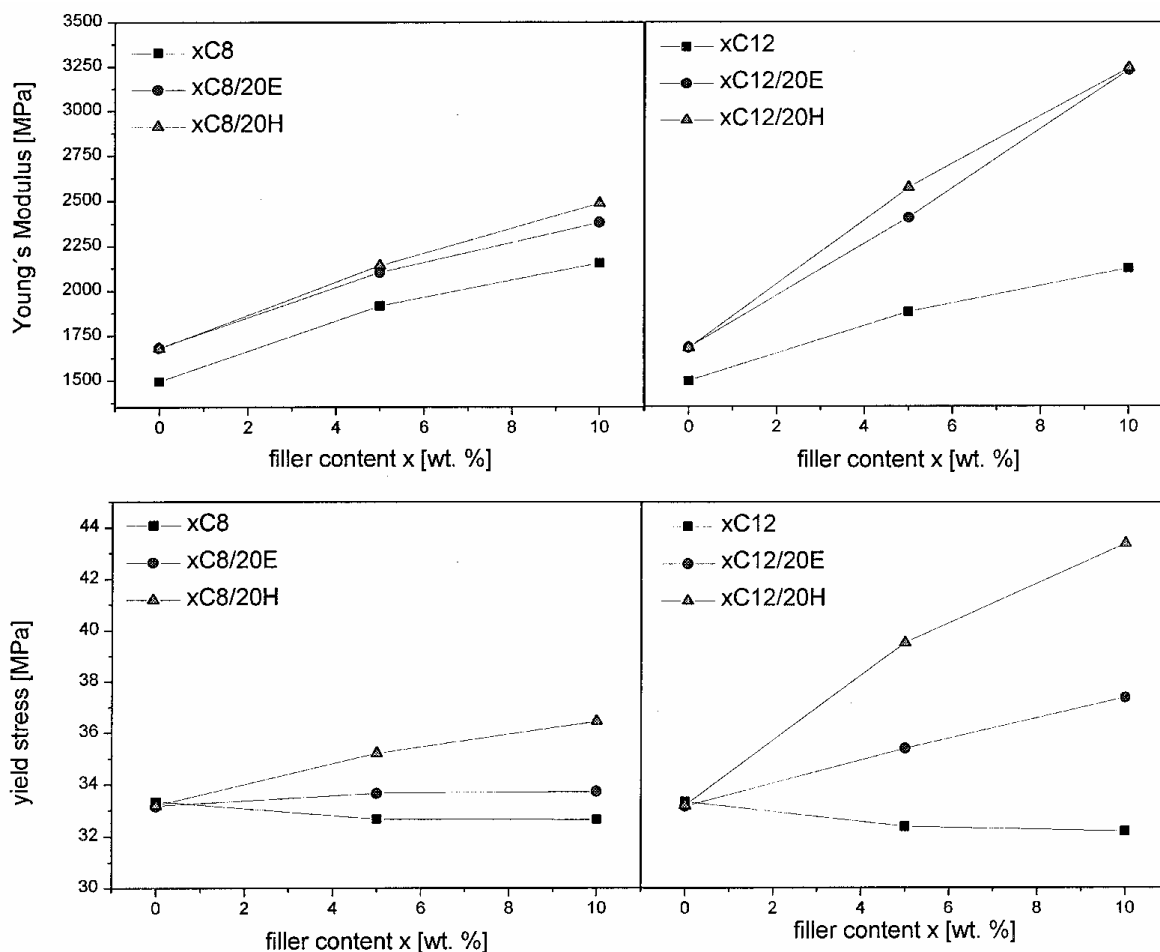


Figure 80 : Module de Young et limite d'élasticité en fonction de la concentration de charge pour les mélanges MEC8 et MEC12 en fonction de la longueur de la chaîne alkyl (8 ou 12) et du taux de MA (E=2.9% ou H=4.2%). [Reichert'00]

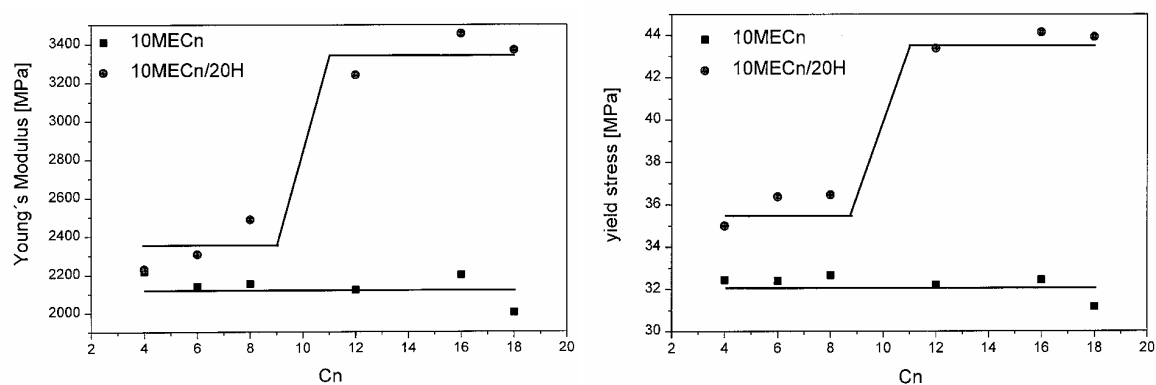


Figure 81 : Module de Young et limite d'élasticité en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyl de l'intercalant avec (20H) ou sans compatibilisant. [Reichert'00]

### I.3.3 Influence sur le comportement thermomécanique au-delà $T_g$

Schön et al. [Schön'02] ont réalisé une analyse thermomécanique dynamique sur des systèmes SBR/argile avec trois intercalants organophiles (fig. 82). L'effet de renfort sur le module élastique est plus marqué dans les systèmes avec un état de dispersion plus fin. Ils observent également une chute plus importante du facteur de perte pour une meilleure dispersion, attribuée à une grande quantité de polymère confiné par la présence des feuillets. Ils notent également un déplacement du maximum du facteur de perte vers les basses températures qu'ils attribuent à une plastification par les intercalants organiques qui se trouvent à l'interface des feuillets exfoliés et de la matrice.

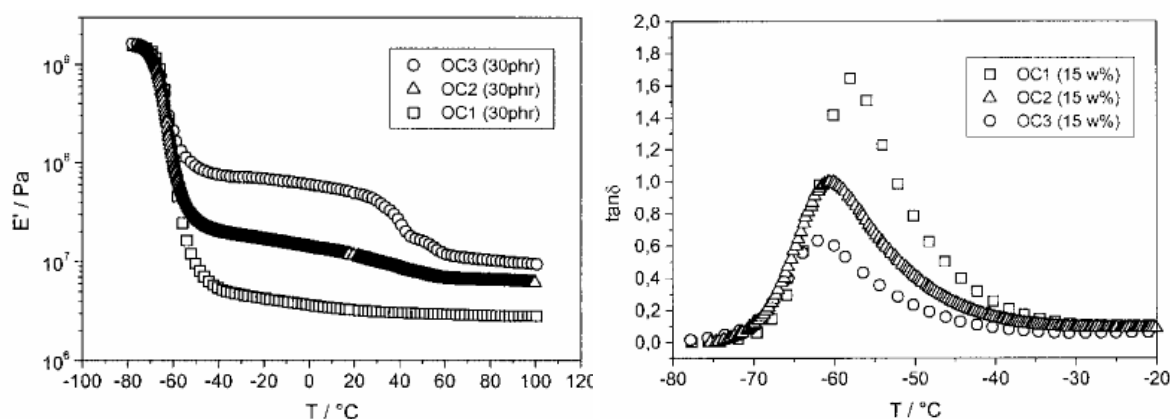


Figure 82 : Variation du module élastique  $E'$  et du facteur de perte en fonction de l'état de dispersion pour les systèmes SBR/OC1, SBR/OC2, SBR/OC3. [Schön'02]

Fornes et al. [Fornes'03] observent également une augmentation du module élastique dans les nanocomposites bien dispersés PA6/MMT organophile en fonction de la concentration en MMT (fig. 83). L'effet de renfort est le plus important dans la région après la transition vitreuse. Ils l'attribuent à la différence de propriétés mécaniques entre la matrice et les feuillets. D'un côté, les feuillets présentent une rigidité constante qui s'étale sur l'ensemble de la gamme de température. De l'autre côté, la rigidité de la matrice chute au-delà de la transition vitreuse. Les auteurs évoquent aussi une différence de structure cristalline de la matrice induite par la présence des feuillets qui a aussi une incidence sur la rigidité du matériau [Fornes'03].

La figure 83 montre l'influence de la concentration en MMT sur la transition vitreuse avec un léger déplacement de  $\tan \delta$  vers les hautes températures lorsque la concentration de MMT augmente, attribuée à une meilleure interaction entre la matrice et les feuillets.



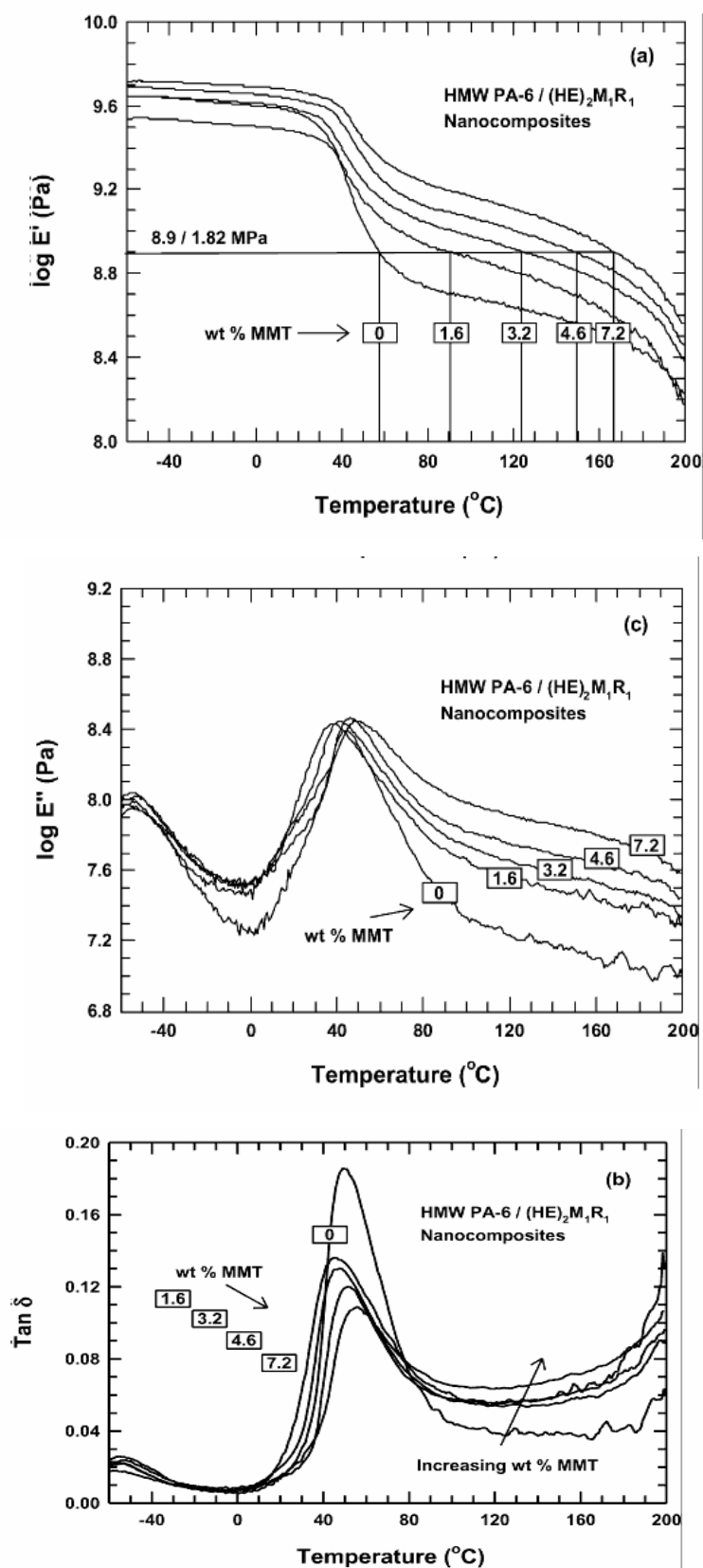


Figure 83 : Spectre du module élastique  $G'$ , visqueux  $G''$  et du facteur de perte pour le mélange PA6/OMMT. [Fornes'03]

### I.3.4 Modélisation du comportement thermomécanique

Fornes et al. [Fornes'03] ont comparé le module élastique avec un modèle inspiré de la théorie de Halpin-Tsai qui prend en compte l'anisotropie de forme des charges minérales et leur orientation suivant :

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \zeta \cdot \eta \cdot \Phi_f}{1 - \eta \cdot \Phi_f} \quad (\text{éq. 7})$$

Où  $E$  et  $E_m$  représentent respectivement le module d'Young du nanocomposite et de la matrice.  $\zeta$  est un paramètre de forme qui dépend de la géométrie de la charge et de l'orientation de celle-ci.  $\Phi_f$  est la fraction volumique de la charge et  $\eta$  est définie par :

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta} \quad (\text{éq. 8})$$

Où  $E_f$  représente le module d'Young de la charge. Le tableau 9 donne le calcul du paramètre de forme  $\zeta$ . Dans le cas de charges plaquettaires,  $E_{11}$  et  $E_{22}$  représentent le module parallèle à l'axe principal des feuillets,  $E_{33}$  représente le module perpendiculaire à l'axe principal des feuillets (fig. 84). La complexité de l'état de dispersion des feuillets conduits les auteurs à considérer aussi bien les feuillets totalement exfoliés que les tactoïdes de plusieurs feuillets dans leur modélisation et d'effectuer d'autres simplifications comme le résume le tableau 10 et la figure 85.

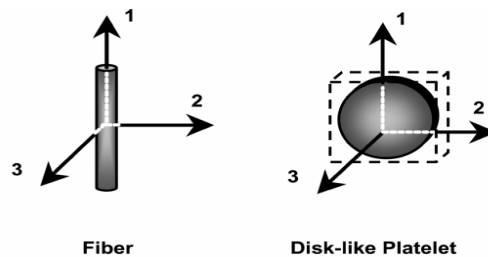


Figure 84 : Représentation spatial de la géométrie des charges de type fibrillaire ou plaquettaire

Direction of Applied Load	Halpin-Tsai Composite Modulus		Shape Parameter, $\zeta^{(a)}$	
	Fibers	Platelets	Fibers	Platelets
1	$E_{11} = E_{//}$	$E_{11} = E_{//}$	$\zeta = 2(l/d)$	$\zeta = 2(l/t)$
2	$E_{22} = E_{\perp}$	$E_{22} = E_{//}$	$\zeta = 2$	$\zeta = 2(l/t)$
3	$E_{33} = E_{\perp}$	$E_{33} = E_{\perp}$	$\zeta = 2$	$\zeta = 2$

(a) The symbol  $l$  represents the length of the fiber or diameter of the disk,  $d$  represents the fiber diameter, and  $t$  is thickness of the disk.

Tableau 9 : Représentation et considérations géométriques et physiques pour le calcul de l'effet de renforcement sur la rigidité des composites à partir du modèle de Halpin-Tsai pour des charges de type fibrillaire ou plaquettaire. [Fornes'03]

<u>Issue</u>	<u>Theory</u>	<u>Experimental</u>
Filler shape and size	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Uniform shape</li> <li>- Constant dimensions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non-uniform shape</li> <li>- Distribution of lengths and thickness</li> <li>- Imperfect exfoliation of LAS</li> </ul>
Filler orientation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Unidirectional</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Some degree of misalignment</li> </ul>
Filler interface	<ul style="list-style-type: none"> <li>- The filler and matrix are well bonded</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Imperfect bonding between the filler and matrix</li> </ul>
Filler modulus	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Assumes filler modulus is the same in all directions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filler is anisotropic</li> </ul>
Matrix considerations	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Assumes matrix is isotropic</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polymer chain orientation</li> <li>- Presence of polymer crystallites</li> </ul>
Filler Concentration Effects	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No particle-particle interactions</li> <li>- Ignores changes in viscosity</li> <li>- No particle agglomeration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Particle-particle interactions and agglomeration</li> <li>- Changes in viscosity can alter morphology during injection molding</li> <li>- Changes in crystalline morphology (e.g. type, crystallite size, and amount)</li> </ul>

Tableau 10 : Listes des approximations à considérer dans le modèle de Halpin-Tsai qui limitent la prédiction de l'effet de renforcement sur la rigidité des composites. [Fornes'03]

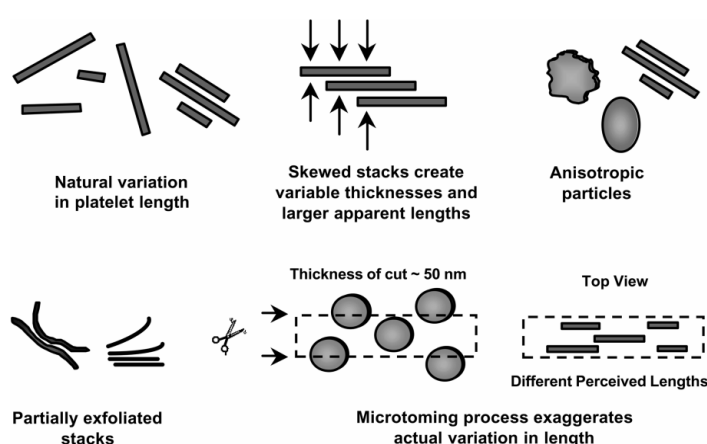


Figure 85 : Exemples d'erreurs commis lors de l'estimation du facteur de forme des feuillets dans les mélanges. [Fornes'03]

Afin de modéliser les résultats expérimentaux obtenus par analyse mécanique dynamique, les auteurs modifient l'équation 7 en introduisant le module complexe de la matrice.

$$E_m^* = E_m' + iE_m'' \quad (\text{éq. 9})$$

La charge est supposée comme totalement élastique de module complexe :

$$E_f^* = E_f' + iE_f'' = E_f' = E_f \quad (\text{éq. 10})$$

En combinant les équations 7, 8, 9 et 10, les auteurs proposent l'expression du module élastique pour le nanocomposite dans le cas du modèle de Halpi-Tsai :

$$E' = \frac{1}{f} [a.g.(E_m'^2 - E_m''^2) - 2.a.h.E_m'.E_m'' + b.g.E_m'' - b.h.E_m'] \quad (\text{éq. 11})$$

Où les paramètres a, b, c, d, f, g et h dépendent uniquement de la fraction volumique de la charge, de l'anisotropie de forme et des modules élastiques et visqueuses de la matrice.

$$a = \zeta(1 - \Phi_f) \quad (\text{éq. 12})$$

$$b = E_f(1 + \zeta.\Phi_f) \quad (\text{éq. 13})$$

$$f = (c.E_m' + d)^2 - c^2.E_m''^2 \quad (\text{éq. 14})$$

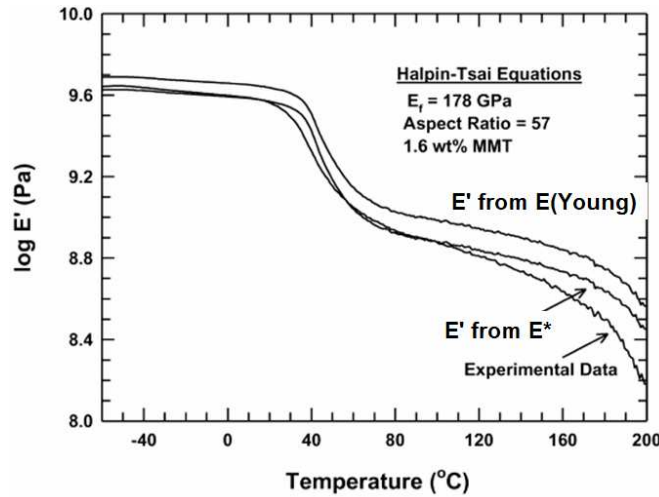
$$g = (c.E_m' + d) \quad (\text{éq. 15})$$

$$h = c.E_m' \quad (\text{éq. 16})$$

$$c = \zeta - \Phi_f \quad (\text{éq. 17})$$

$$d = E_f(1 - \Phi_f) \quad (\text{éq. 18})$$

La figure 86 présente le comportement du module élastique d'un échantillon PA6/MMT organophile chargé à 1.6% massique et le module élastique prédit par le modèle de Halpi-Tsai, soit en utilisant directement l'expression du module de Young (éq. 7) soit à partir de l'expression de la partie réelle du module complexe (éq. 11). Le modèle utilisant l'expression du module complexe décrit très bien les résultats expérimentaux malgré une déviation pour les hautes températures.



**Figure 86 : Comparaison entre le module élastique  $E'$  prédit dans le cadre du modèle de Halpin-Tsai en dynamique, le module élastique prédit à partir de la relation du modèle de Young et le module expérimental en fonction de la température. [Fornes'03]**

Wu et al. [Wu'04] ont utilisé le modèle développé par Guth et celui de Halpin-Tsai pour prédire l'effet de renfort pour des systèmes élastomères chargé argiles.

$$E = E_m [1 + 0.67 * \alpha * \Phi + 1.62 * (\alpha * \Phi)^2] \quad (\text{éq. 19})$$

Avec  $\alpha$  qui représente le facteur de forme. Ils modifient l'expression des modèles de Guth et Halpin-Tsai en introduisant un paramètre de correction du facteur de forme (Modulus Reduction Factor MRF) qui limite la contribution d'une nanocharge plaquettaire (2D) par rapport à une nanocharge fibrillaire (1D).

$$E = E_m [1 + 0.67 * (\text{MRF}) * \alpha * \Phi + 1.62 * ((\text{MRF}) * \alpha * \Phi)^2] \quad (\text{éq. 20})$$

Ils introduisent également le volume de compactage maximal  $\Phi_m$  pour prendre en compte les systèmes fortement chargés en accord avec les résultats de Lewis et Nielsen [Lewis '70, Nielsen'70]. Pour un même facteur de forme, la diminution du volume de compactage accentue l'augmentation du module par rapport à celui de la matrice comme le montre la figure 87.

$$E = E_m = \frac{(1 + (\text{MRF}) * \zeta * \eta * \Phi)}{(1 - \phi * \eta * \Phi)} \quad (\text{éq. 21})$$

$$\phi = 1 + \Phi \left[ \frac{(1 - \Phi_m)}{\Phi_m^2} \right] \quad (\text{éq. 22})$$

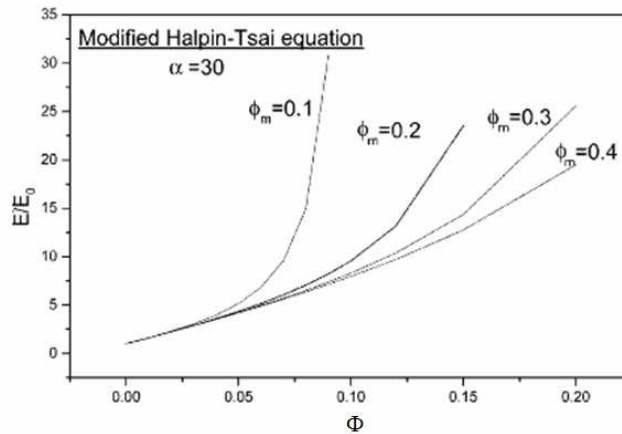


Figure 87 : Effet de la fraction volumique de compactage maximum  $\Phi_m$  de la charge sur le rapport des modules dans le cadre du modèle de Halpin-Tsai modifié. [Wu'04]

La figure 88 présente les valeurs expérimentales du module de Young en fonction de la fraction volumique d'argile pour les matrices SBR et NBR et les résultats par les modèles de Guth, Halpin-Tsai et Halpin-Tsai modifié. Le modèle de Guth et celui de Halpin-Tsai modifié décrivent très bien l'évolution du module de Young. Le modèle Halpin-Tsai décrit également bien les résultats expérimentaux jusqu'à une fraction volumique de 0.06. Pour des valeurs plus élevées de  $\Phi$ , le modèle s'éloigne des valeurs expérimentales.

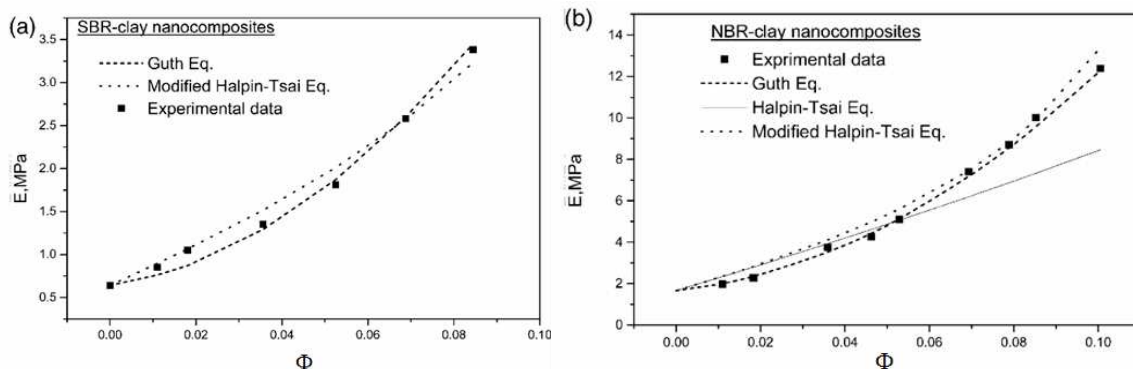


Figure 88 : Comparaison entre les valeurs de module mesurées expérimentalement et les modules prédits selon les modèles de Guth, Halpin-Tsai et Halpin-Tsai modifié sur les systèmes (a) SBR/argile et (b) NBR/argile. [Wu'04]

### I.3.5 Influence sur les propriétés barrière

L'incorporation de charges présentant une anisotropie de forme permet également de promouvoir des propriétés barrières aux gaz. Une approche géométrique a été développée et associée à la dispersion des feuillets dans la matrice pour utiliser la surface spécifique de ces derniers. Une fois dispersés, les feuillets se présentent comme une phase imperméable vis-à-vis des petites molécules qui diffusent. De ce fait, le chemin à parcourir par les molécules (ou la tortuosité) se trouve augmenter par rapport à une matrice exempt de feuillets ou par rapport à un composite conventionnel (fig. 89). La théorie géométrique est souvent exprimée suivant la loi de Nielsen qui intègre le facteur de forme des particules imperméables.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \alpha \cdot \frac{\Phi}{2}} \quad (\text{éq. 23})$$

Où  $P$  et  $P_0$  sont respectivement la perméabilité du composite et de la matrice.  $\Phi$  et  $\alpha$  représentent la fraction volumique et le facteur de forme de la charge.

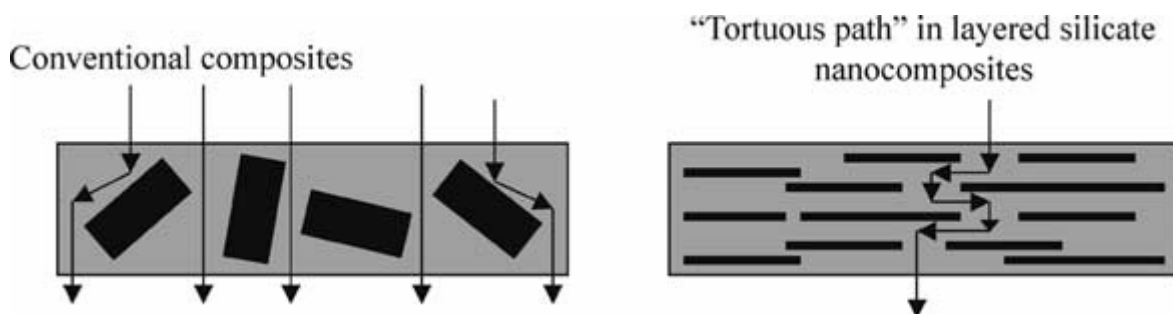


Figure 89 : Schéma décrivant la notion de tortuosité et de chemin à parcourir entre un composite conventionnel et un nanocomposite lamellaire dans le cadre d'un modèle géométrique.

Néanmoins le formalisme basé sur l'approche géométrique ne décrit pas avec exactitude les phénomènes de diffusion des molécules à travers les nanocomposites. Lorsque l'état de dispersion/exfoliation n'est pas total, cela se traduit par une diminution du facteur de forme et par conséquent des propriétés barrière prédites. L'orientation des feuillets est également un paramètre important. Bharadwaj et al. [Bharadwaj'01] ont proposé une modification de l'expression de Nielsen en introduisant un paramètre d'ordre  $S$  qui caractérise l'orientation des feuillets (fig. 90).

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \alpha \cdot \frac{\Phi}{2} (S + \frac{1}{2})} \quad (\text{éq. 24})$$

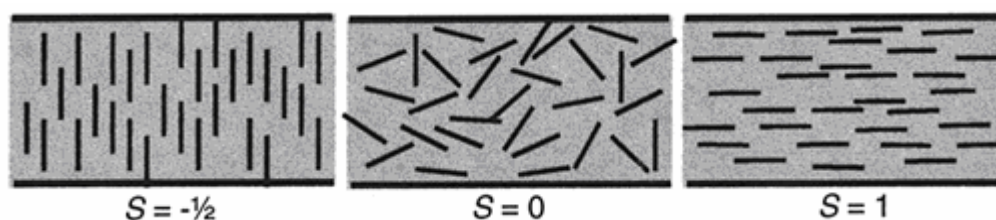


Figure 90 : Schéma décrivant l'effet d'orientation des feuillets S sur les propriétés barrière dans le cadre du modèle de Bharadwaj. [Bharadwaj'01]

L'interface ou interphase générée entre le feuillet avec ou sans modification et la matrice est aussi un paramètre important d'autant plus que l'état d'exfoliation des feuillets est grand. Une mauvaise interaction à l'interface peut générer des zones de forte diffusivité qui peuvent inhiber les propriétés barrière du matériau [Dal-Pont'10].

Nah et al. [Nah'02] ont étudié des nanocomposites acrylonitrile-butadiène/MMT organophile et observent une réduction de la perméabilité en présence de MMT organophile par rapport à un échantillon contenant de MMT hydrophile. Les auteurs expliquent la déviation entre les valeurs expérimentales et le modèle de Nielsen par une absence d'orientation des feuillets alors que le modèle considère que les feuillets sont orientés perpendiculairement au flux de gaz.

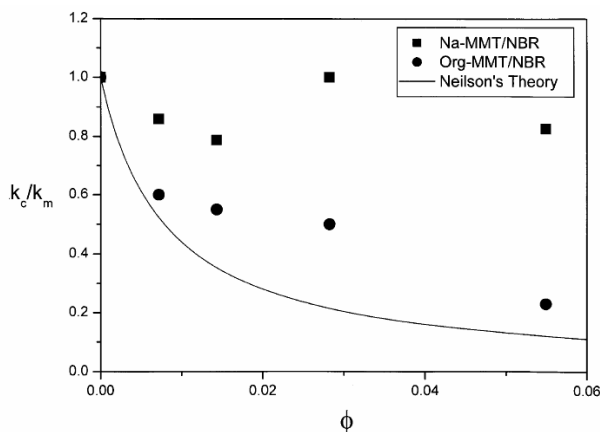


Figure 91 : Perméabilité relative à l'air des mélanges acrylonitrile-butadiène/MMT en fonction de la fraction volumique de MMT. [Nah'02]

Wang et al. [Wang'05] observent une réduction de la perméabilité relative pour des systèmes SBR/rectorite obtenus par coagulation. Picard et al. [Picard'07] observent une réduction de la perméabilité relative pour des systèmes P6/MMT en fonction de la concentration en MMT en fonction de différents flux de gaz. Villaluenga et al. [Villaluenga'07] étudient les propriétés barrière pour un système polypropylène avec deux types de MMT, l'un est non modifié (hydrophile) et l'autre est modifié avec un intercalant



organophile de type ammonium quaternaire. Les auteurs observent une réduction de la perméabilité avec la présence de MMT qu'elle soit hydrophile ou organophile par rapport à la matrice (fig. 92). Par contre, ils n'observent aucune différence entre l'échantillon chargé MMT hydrophile et celui chargé MMT organophile. Ils expliquent ces résultats par l'élaboration de composites conventionnels caractérisés par l'absence d'intercalation des feuillets par la matrice en absence d'agent compatibilisant.

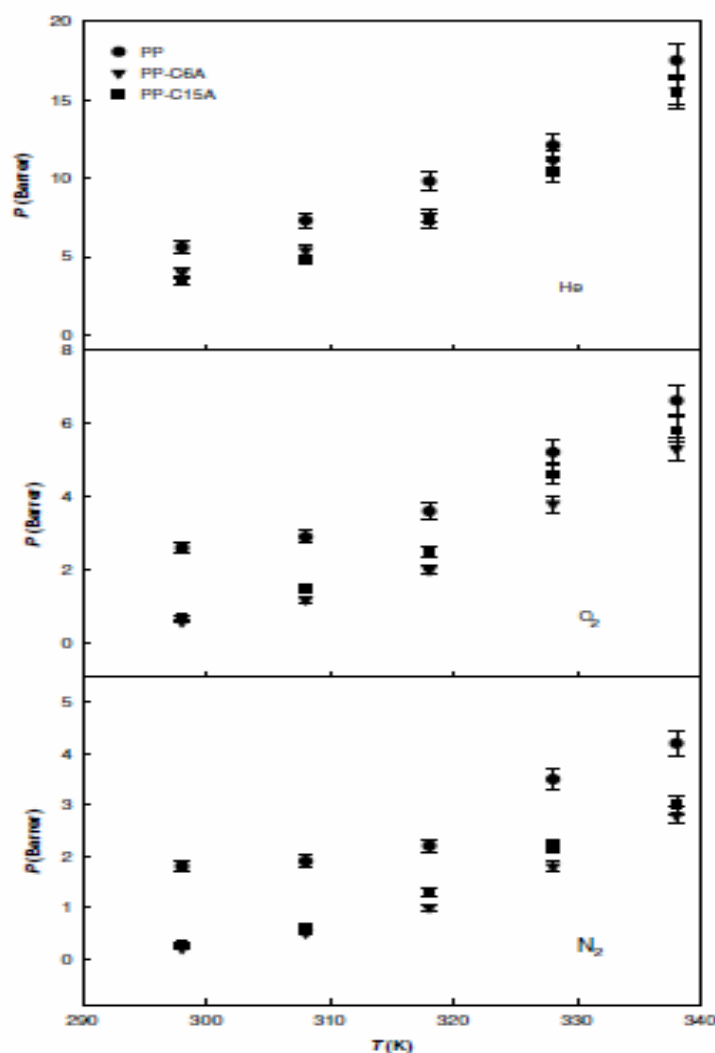


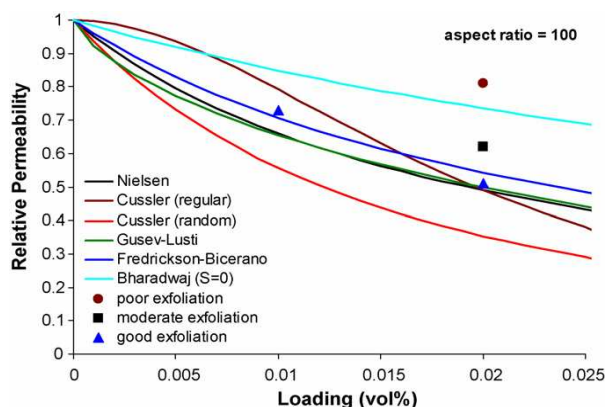
Figure 92 : Variation des coefficients de perméabilité à l'hélium, à l'oxygène et à l'azote en fonction de la température pour les mélanges PP/OMMT. [Villaluenga'07]

Sun et al. [Sun'09] se sont intéressés aux propriétés barrières à l'oxygène dans le cadre de systèmes époxy/ZrP en étudiant l'influence de l'état d'exfoliation des feuillets et du facteur de forme (tableau 11). Ils comparent les résultats expérimentaux à plusieurs modèles géométriques et physiques résumés sur la figure 93.

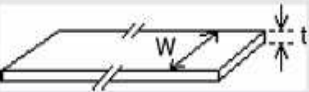
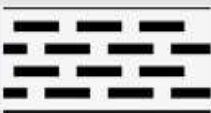
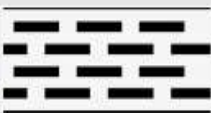
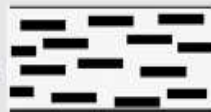
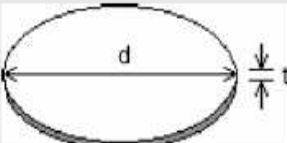


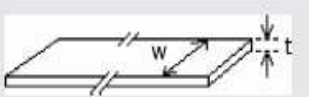
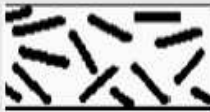
Sample	Vol%	Degree of exfoliation	Aspect ratio of ZrP	Intercalating agent
Poor exfoliation	2.0	Poor	100	Jeffamine® M600
Moderate exfoliation	2.0	Moderate	100	Jeffamine® M600
Good exfoliation	1.0	Good	100	Jeffamine® M600
Good exfoliation	2.0	Good	100	Jeffamine® M600
Low aspect ratio	0.7	Good	100	TBA
High aspect ratio	0.7	Good	1000	TBA

**Tableau 11 : Récapitulatif des compositions des systèmes étudiés. [Sun'09]**

Les résultats diffèrent suivant l'état d'exfoliation. Ainsi dans le cas des feuillets avec un facteur de forme de 100, l'échantillon avec 2% vol. de ZrP voit sa perméabilité chuter de 51%. Au contraire pour un même volume de ZrP, lorsque l'échantillon présente un état d'exfoliation des feuillets médiocre, la chute de perméabilité n'est que de 19% (fig. 94). Leurs valeurs expérimentales sont bien décrites par les modèles de Nielsen et Gutsev pour les systèmes présentant une excellente exfoliation. Pour les échantillons présentant une exfoliation plus faible, ils observent une déviation entre les valeurs expérimentales et les modèles. Pour un taux de ZrP inférieur (0.7% vol) et le même état d'exfoliation, la valeur expérimentale est supérieure aux prédictions par les modèles de Nielsen et Gutsev du fait de l'absence d'orientation des feuillets.



**Figure 93 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les modèles de prédiction de la perméabilité relative en fonction de la fraction volumique de charge et de l'état d'exfoliation. [Sun'09]**

Model	Filler type	Array/orientation (cross-section)	Model dimension	Aspect ratio, $\alpha$	Formulas
Nielsen [38]	Ribbon 	Regular array, oriented 	2D	w/t	$R_p = (1 - \phi)/(1 + \alpha\phi/2)$
Cussler-regular array [45,49]		Regular array, oriented 	2D	w/t	$R_p = (1 - \phi)/(1 + \alpha^2\phi^2/4)$
Cussler-random array [49]		Random array, oriented 	2D	w/t	$R_p = (1 - \phi)/(1 + \alpha\phi/3)^2$
Gusev-Lusti [51]	Disk 	Random array, oriented 	3D	d/t	$R_p = (1 - \phi)/\exp[(\alpha\phi/3.47)^{0.71}]$
Fredrickson-Bicerano [37,50]		Random array, oriented 	3D	d/t	$R_p = (1 - \phi)/[4(1 + \chi + 0.1245\chi^2)/(2 + \chi)]^2$ , $\chi = \pi\alpha\phi/[2 \ln(\alpha/2)]$
Bharadwaj [52]	Ribbon 	random array, non-oriented 	2D	w/t	$R_p = (1 - \phi)/[1 + \alpha\phi(2S + 1)/6]$ , $S = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ ( $\theta$ is the angle between the direction of penetrant flow and the normal of the layers)

Note: The Nielsen model and the two Cussler models (regular array and random array) are actually 2D models. However, they can be viewed as 3D models if the fillers are considered to be ribbons with infinite length. The Gusev-Lusti model and the Fredrickson-Bicerano model are 3D models. But in their models, the disks are assumed to be perfectly parallel to the membrane surface, i.e., normal to the penetrant flow direction. The Bharadwaj model is developed based on the Nielsen model. Thus, it is also a 2D model, but can be viewed as a 3D model. The order parameter  $S = -1/2$ , when the ribbons are normal to the membrane;  $S = 0$ , when the ribbons are randomly oriented; and  $S = 1$ , when the ribbons are parallel to the membrane surface, which reduces to the Nielsen model.

Figure 94 : Récapitulatif des modèles de prédiction des propriétés barrière pour les systèmes nanocomposites. [Sun'09]

### I.3.6 Influence sur les propriétés thermiques

L'augmentation de la stabilité thermique et des propriétés retardatrices de feux sont également évoqués pour les nanocomposites [Brandão'05, Yang'09, Wang'09, Alongi'10]. Tai et al. [Tai'10] rapportent une augmentation de la stabilité thermique d'un copolymère styrène-co-AEPPA/ZrP modifié CTAB avec une température de début de dégradation supérieure de 36°C par rapport à la matrice (fig. 95). Ils expliquent le phénomène par l'effet combiné entre la présence d'AEPPA qui ralentit la scission des chaînes PS, la formation d'une croûte carbonneuse durant le processus de dégradation et la présence du ZrP. La croûte carbonneuse joue un rôle de barrière entre la matrice et la source de chaleur et améliore la stabilité thermique du matériau. Les auteurs notent une diminution de la température de début de dégradation avec l'augmentation du taux de ZrP du fait de la décomposition de l'intercalant organophile CTAB.

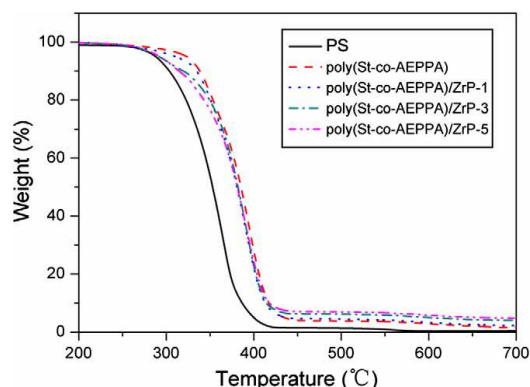


Figure 95 : Courbes d'ATG décrivant la stabilité thermique des mélanges styrène-co-AEPPA/ZrP. [Tai'10]

En revanche, d'autres auteurs [Xie'01, Cho'01, VanderHart'01, Morgan'03, Morlat'04] relatent une diminution de la stabilité thermique des nanocomposites induite par la présence d'intercalants organiques lorsque les feuillets sont exfoliés. Ainsi Xie et al. [Xie'01] rapportent que la présence de MMT modifiée par des ammoniums quaternaires dans du PA6 abaisse la température initiale de dégradation. Cho et al. [Cho'01] arrivent aux mêmes résultats en observant une réduction de la stabilité thermique de leur P6/OMMT. VanderHart et al. [VanderHart'01] signalent de leur côté, qu'à l'interface entre le feuillet de MMT organophile et de la matrice, une partie de l'intercalant ammonium se décompose et libère des amines. Selon les auteurs, ce processus est lié à l'effet combiné de la température et du cisaillement durant le procédé en fondu. Morlat et al. [Morlat'03] relèvent une photo-oxydation des nanocomposites PP/OMMT. La présence de MMT organophile induit une

modification de la cinétique d'oxydation qui conduit à une chute de la durabilité thermique du matériau. Wu et al. [Wu'09] observent une dégradation de la stabilité thermique de leur système à base d'amidon de pois/ZrP modifié butylamine qui s'intensifie avec la concentration de ZrP du fait de l'augmentation de l'acidité du ZrP avec l'augmentation de la température qui induit la décomposition de la liaison glycosidique (fig. 96).

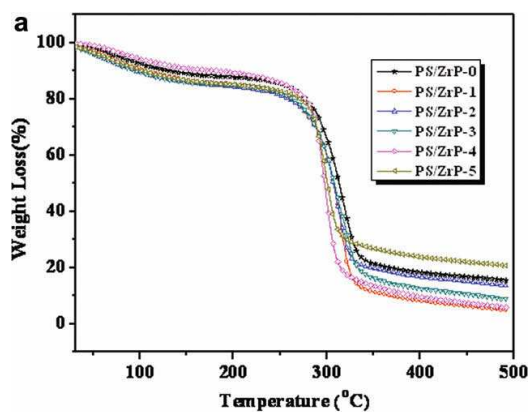


Figure 96 : Courbes d'ATG décrivant la stabilité thermique des mélanges amidon de pois/ZrP. [Wu'09]

### I.3.7 Influence sur les propriétés optiques

L'intérêt pour les nanocomposites se manifeste également si les propriétés de transparence de la matrice restent intactes ou peu modifiées malgré l'ajout des nanocharges. Lorsque les nanocharges sont dispersés sous forme de feuillets individualisés dans la matrice, leur épaisseur est de l'ordre du nanomètre. De ce fait la lumière du visible n'est pas affectée par la taille de la phase dispersée.

Cet effet est rapporté par Strawhecker et al. [Strawhecker'00] dans son étude sur les nanocomposites poly(vinyle alcool) chargé de MMT à 4 et 10% massique. La figure 97 montre une transparence du matériau entre 400 nm et 800 nm. Wu et al. [Wu'09] observe également ces propriétés optiques pour une matrice amidon pois chargé de ZrP (fig. 97). La transmittance diminue avec l'augmentation du taux de ZrP, du fait de la présence d'agrégats de feuillets induit. Boo et al. [Boo'07] en synthétisant des époxy/ZrP obtiennent également une transparence qui varie suivant l'état d'exfoliation des feuillets (fig. 98).

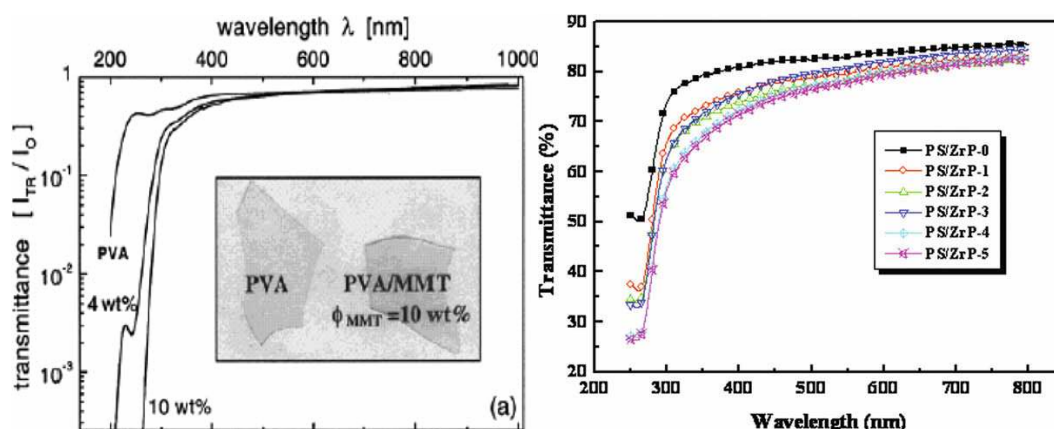


Figure 97 : Spectre de transmittance UV-visible pour les mélanges PVA/MMT [Strawhecker'00] et les mélanges amidon de pois/ZrP [Wu'09]



Figure 98 : Image de la matrice époxy et des mélanges époxy/ZrP avec différents degrés d'exfoliation. [Boo'07]

## I.4 Conclusion

Cette partie a pour but de résumer l'immense potentiel des nanocomposites lamellaires par rapport aux composites conventionnels puisqu'ils développent des propriétés spécifiques remarquables par simple ajout d'une faible quantité de nanocharges. Néanmoins cela nécessite de maîtriser chaque étape de son élaboration, de la modification de la surface des feuillets jusqu'aux paramètres de mise en œuvre.

La stratégie d'élaboration des nanocomposites repose principalement sur trois grandes méthodes : la synthèse in-situ, la voie en phase solvant ou par les procédés de mise en œuvre par voie fondue. Cette dernière stratégie est intéressante dans la mesure où elle peut s'appuyer sur l'ensemble des techniques de transformation de l'industrie plasturgiste. A travers les exemples repris dans la littérature, nous voyons à quel point l'obtention de tels matériaux implique le contrôle de nombreux paramètres (morphologie, gestion des interfaces et interphases, conditions de procédé) et la compréhension des phénomènes mis en jeu (transport de masse, diffusion des macromolécules dans l'espace interfoliaire, dispersion de la charge multi-échelle).

Plus récemment, une démarche originale décrit l'élaboration de nanocomposite en voie fondue à partir d'une dispersion aqueuse de nanocharges lamellaire exfoliées. Elle se base sur le transfert et le maintien des feuillets exfoliés de la phase aqueuse vers la matrice polymère durant le procédé de transformation. Cette méthode est d'autant plus séduisante qu'elle permet d'obtenir des nanocomposites avec un état de dispersion des nanocharges similaire aux procédés en phase fondue ordinaires.

L'obtention des propriétés recherchées (mécanique, thermique, barrière, optique) n'est possible que par la création et la maîtrise d'un continuum d'interactions et d'associations de la surface du feuillet à la matrice.

La complémentarité entre la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission permet une analyse fine de l'état de dispersion des nanocharges dans le matériau. Enfin, les mesures du comportement rhéologique, des propriétés thermomécaniques ou des propriétés barrière aux gaz sont des outils de caractérisation usuels et permettent une analyse pertinente de la relation structure-propriétés des nanocomposites.

## **CHAPITRE II : PRESENTATION DES MATERIAUX** **ET DES METHODES**



## CHAPITRE II : Présentation des matériaux et des méthodes

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans l'élaboration des nanocomposites et d'autre part les procédés de transformation et de mise en œuvre pour l'obtention de tels matériaux mais aussi les outils utilisés pour la caractérisation de l'état de dispersion. Les nanocomposites sont élaborés en utilisant une matrice élastomère SBR où sont dispersés des nanocharges lamellaires synthétiques  $\alpha$ -ZrP. L'état de dispersion des feuillets est un des paramètres clés dans l'obtention de propriétés fonctionnelles spécifiques comme les propriétés barrière requises pour l'application visée ici.

### II.1 La matrice élastomère SBR

Le SBR (Styrène Butadiène Rubber) est un copolymère statistique de styrène et de butadiène. C'est un des élastomères synthétiques les plus utilisés à l'heure actuelle. Ses champs d'applications sont variés mais la majeure partie de sa production est consacrée au domaine du pneumatique. Ses caractéristiques principales sont une bonne résistance à l'abrasion, une bonne tenue au vieillissement et à l'ozone. La teneur en styrène varie de 15 à 40% massique tandis que la microstructure du butadiène se décline sous trois conformations différentes : trans 1-4, cis 1-4 et 1-2.

Dans cette étude, le SBR utilisé est fourni par MICHELIN sous l'appellation SBR25E et sa composition massique est la suivante : 25% styrène, 24% butadiène 1-2 et 50% butadiène trans 1-4. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont recensées dans le tableau 12. La structure n'est pas linéaire mais plutôt de type étoilée.

Echantillon	SBR
Transition vitreuse, $T_g$ (°C)	- 47
Masse volumique à 25°C, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.938
Masse molaire en nombre, $M_n$ (g/mol)	115000
Masse molaire en poids, $M_w$ (g/mol)	225000
Indice de polymolécularité, $I_p$	$\approx 2$

**Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice SBR**

### II.1.1 Analyse thermique

La figure 99 présente le thermogramme d'un échantillon de SBR obtenu en calorimétrie différentielle (DSC). Le thermogramme montre la température de transition vitreuse du SBR à  $-47^{\circ}\text{C}$  et son caractère amorphe.

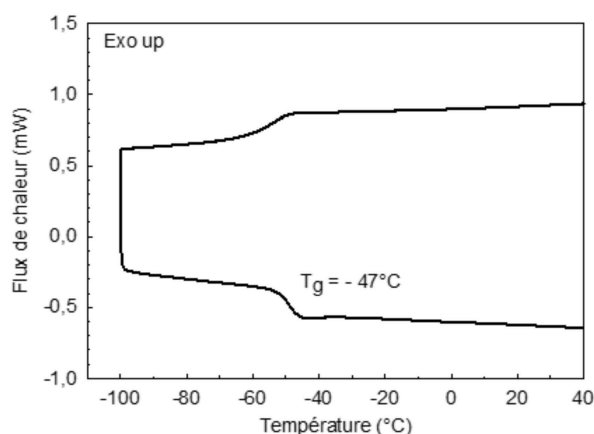


Figure 99 : Courbe DSC de la matrice SBR

La figure 100 présente le thermogramme d'un échantillon de SBR en analyse thermogravimétrique (ATG). Le domaine de stabilité thermique s'étend jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ .

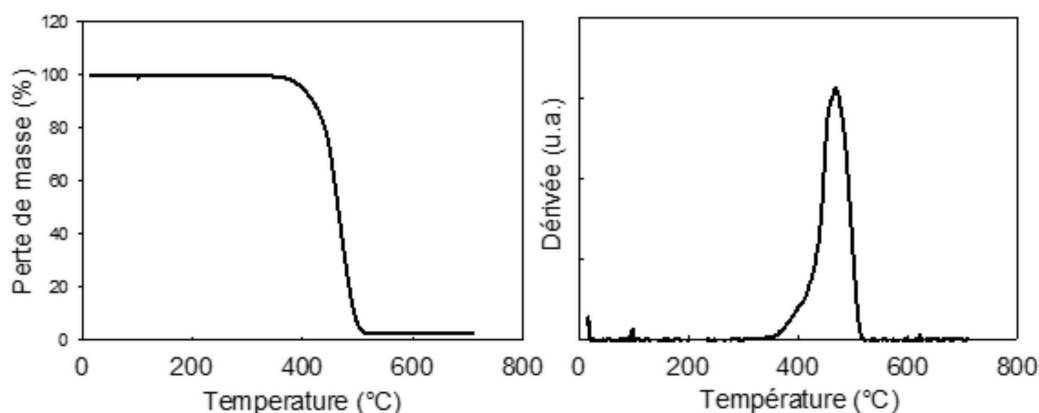


Figure 100 : Courbe d'ATG et stabilité thermique du SBR

### II.1.2 Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique du SBR a été caractérisé par rhéométrie dynamique en balayage en fréquence. Les polymères sont moulés sous presse à  $100^{\circ}\text{C}$  et sous 15 MPa pendant 45 min afin d'obtenir des pastilles avec une épaisseur de 2 mm. Les mesures dynamiques à l'état fondu ont été faites sur un rhéomètre dynamique à déformation imposée ARES entre plateaux parallèles de diamètre 25 mm. Les balayages en fréquence sont réalisés de 0.01 à 100 rad/s. A 100 rad/s, le domaine linéaire est compris entre 0 et 10% et les mesures

ont été faite à 5%. La figure 101 présente les variations du module élastique ( $G'$ ), visqueux ( $G''$ ) et de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de sollicitation à 60, 80, 90, 100, 110, 120 et 140°C. Dans la plage de fréquence étudiée, les pentes double-logarithmique à basse fréquence des modules  $G'$  et  $G''$  n'atteignent pas respectivement les valeurs 2 et 1 indiquant que la zone terminale n'est pas atteinte. Si la loi de Cox-Merz qui assure la correspondance des grandeurs rhéologiques entre le régime dynamique ( $\omega$ ) et le régime transitoire ( $\dot{\gamma}$ ) est valide, le SBR présente dans le domaine de fréquence étudié un comportement pseudo-plastique qui peut être décrit par une loi puissance.

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (\text{éq. 25})$$

Où  $K$ ,  $n$ ,  $\dot{\gamma}$  représentent respectivement la consistance, l'indice de pseudo-plasticité et le gradient de cisaillement. Les valeurs calculées de  $K$  et  $n$  sont récapitulées dans le tableau 13 à différentes températures.

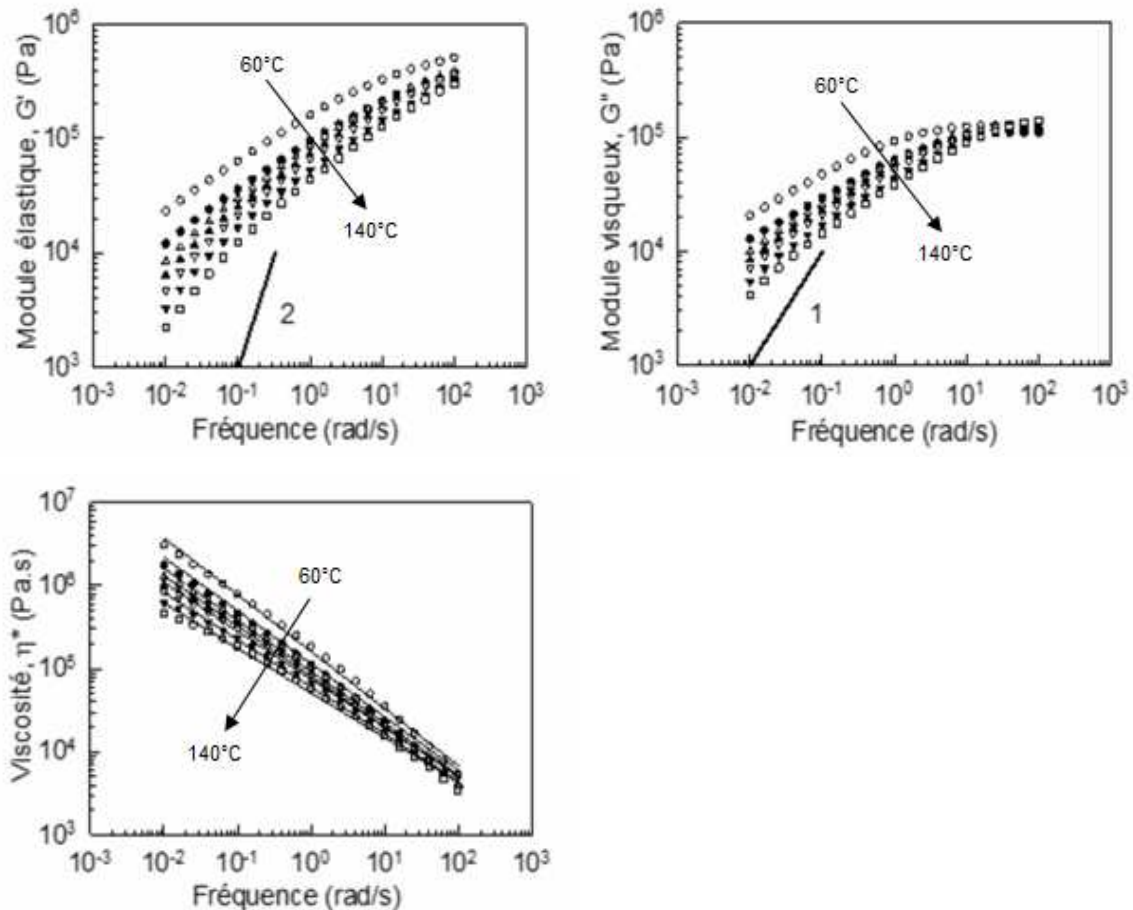


Figure 101 : Spectres du module élastique, visqueux et de la viscosité complexe de la matrice SBR en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique pour les températures 60, 80, 90, 100, 110, 120, 140°C.

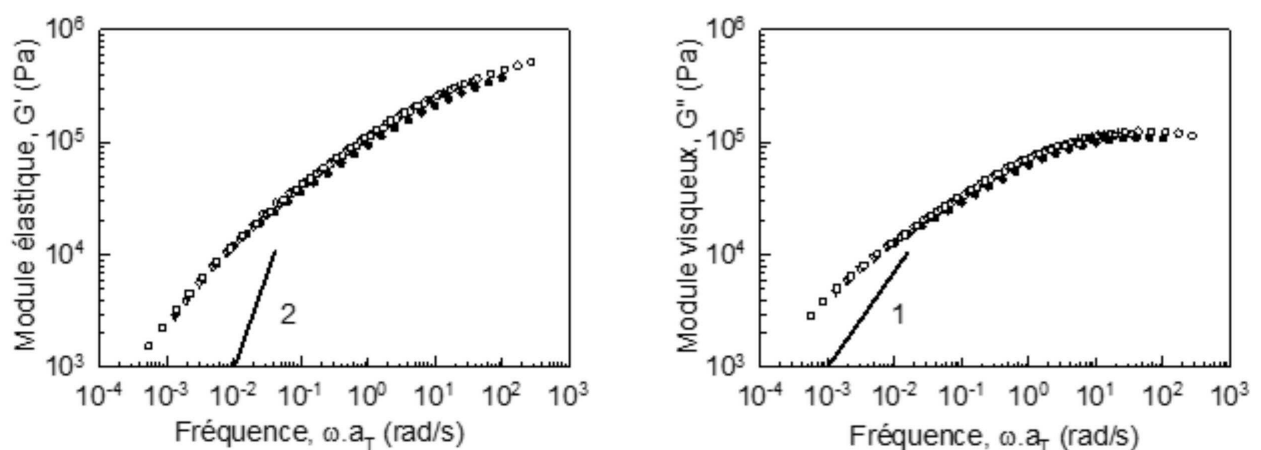
Température (°C)	K	n
60	$1.61 \cdot 10^5$	0.31
80	$1.15 \cdot 10^5$	0.36
90	$9.19 \cdot 10^4$	0.38
100	$8.12 \cdot 10^4$	0.39
110	$7.47 \cdot 10^4$	0.42
120	$6.03 \cdot 10^4$	0.43
140	$5.11 \cdot 10^4$	0.46

**Tableau 13 : Valeurs des coefficients de pseudo-plasticité n et de la consistance K de la matrice SBR en fonction de la température dans le cadre du modèle de type puissance.**

En utilisant le principe d'équivalence temps-température, l'obtention de la courbe maîtresse à 80°C permet d'élargir la fenêtre d'étude (fig. 102). Néanmoins, malgré cela, la zone terminale n'est pas atteinte. Dans le cas présent, dans l'intervalle de température [60 - 140°C], au dessus de  $T_g + 100^\circ\text{C}$ , la variation des grandeurs rhéologiques par rapport à la température  $a_{T/T_0}$  suit une loi de type Arrhenius :

$$a_{T/T_0} = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (\text{éq. 26})$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $T$  la température de l'expérience,  $T_0$  la température de référence (80°C) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). L'énergie d'activation calculée est de 58.5 kJ/mol.



**Figure 102 : Courbe maîtresse du module élastique et visqueux en fonction de la fréquence de sollicitation à la température de référence 80°C.**

### II.1.3 Spectrométrie dynamique en balayage de température autour de $T_g$

Les mesures dynamiques à l'état solide ont été faites sur un rhéomètre à déformation contrôlée RDA 700 ou ARES en torsion rectangulaire. Avant leur utilisation, les échantillons sont moulés par compression à 100 °C sous 15 MPa pendant 45 min de la forme d'un parallélépipède de longueur effective d'environ 27 mm, de largeur 10 mm et d'épaisseur 2 mm. Toutes les mesures ont été effectuées dans le domaine linéaire. Durant l'essai, l'échantillon est soumis à une rampe de température de -80 °C à 100 °C, à la vitesse de 2 °C/min et à une fréquence de sollicitation de 10 rad/s. La déformation imposée au début de chaque expérience est de 0.3% puis est augmentée progressivement jusqu'à 2.3% (dans la limite du domaine de viscoélasticité linéaire) pour que le signal du couple soit maintenu au-dessus de la limite de détection du capteur.

Sur la figure 103 sont représentés les modules  $G'$ ,  $G''$  et le facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température pour la matrice SBR. Trois domaines distincts sont observés: à basse température, le SBR présente un plateau vitreux avec un module  $G'$  de l'ordre de  $10^9$  Pa. Une relaxation associée à un maximum du module  $G''$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  apparaissent respectivement vers -46°C et -37°C. Il est noté que la valeur du maximum de  $\tan \delta$  est différente de la valeur de  $T_g$  fournie et mesurée en DSC du fait de la dépendance du maximum de  $\tan \delta$  avec la fréquence de sollicitation. La différence de valeur diminue avec la fréquence. Au-delà de la température du maximum de  $\tan \delta$ , on observe le plateau caoutchoutique qui se caractérise par un module  $G'$  de l'ordre de  $10^6$  Pa, ce plateau s'étend jusqu'à 100°C. Dans le domaine de température et à la fréquence étudiée, il n'est pas observé de relaxation liée à la zone d'écoulement.

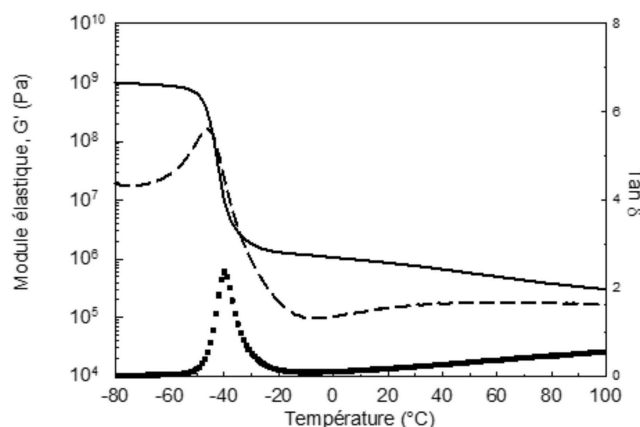


Figure 103 : Spectre du module élastique, visqueux et du facteur de perte en fonction de la température à partir d'une sollicitation en torsion rectangulaire en mode dynamique.

## II.2 Dispersion aqueuse (slurry) de charges lamellaires synthétiques $\alpha$ -ZrP

Le  $\alpha$ -ZrP monohydraté de formule  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilisé est fourni par RHODIA sous forme de dispersion aqueuse (slurry) avec une teneur d'environ 20% massique en ZrP. La synthèse est réalisée à partir d'une solution d'oxychlorure de zirconium avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique et de l'eau dionisée. Après élimination des eaux-mères, le précipité est lavé avec de l'acide phosphorique et de l'eau dionisée pour aboutir au final à un gâteau de précipité à base de phosphate de zirconium. Le gâteau est ensuite dispersé dans une solution d'acide phosphorique avec une concentration finale de 8.8 mole/l d'acide. La dispersion est chauffée à 115°C dans un réacteur pendant 5 h. Plusieurs étapes de lavage sont réalisées pour obtenir au final une dispersion aqueuse de pH 2.5 avec une concentration finale en ZrP de 20% massique.

L'analyse MET indique des particules de taille comprise entre 150 et 200 nm avec une taille moyenne de 140 nm, permettant d'obtenir des facteurs de forme théoriques compris entre 240 et 320. L'analyse DRX met en évidence un espace interfoliaire de 0.765 nm alors que la mesure de la surface spécifique par BET donne une valeur de 20 m<sup>2</sup>/g [Rhodia'04]. En considérant les dimensions du feuillet unitaire, Dal Pont et al. [Dal Pont'10] estime qu'il y a environ  $8 \cdot 10^{-3}$  moles de protons  $\text{H}^+$  par gramme de  $\alpha$ -ZrP soit une CEC de 8 meq/g $_{\alpha\text{-ZrP}}$ . Cette valeur est plus élevée que celle relevée dans la littérature (6.63 meq/g $_{\alpha\text{-ZrP}}$ ) [Peeters'95, Jiménez'04]. La figure 104 représente le spectre DRX du slurry ZrP qui met en évidence une distance interfoliaire de 0.76 nm en accord avec la valeur proposée par Rhodia.

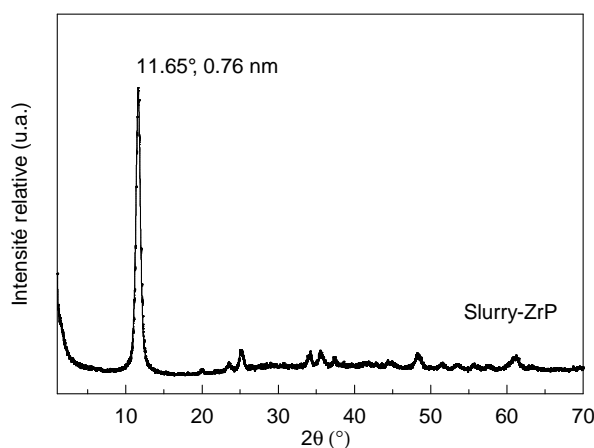
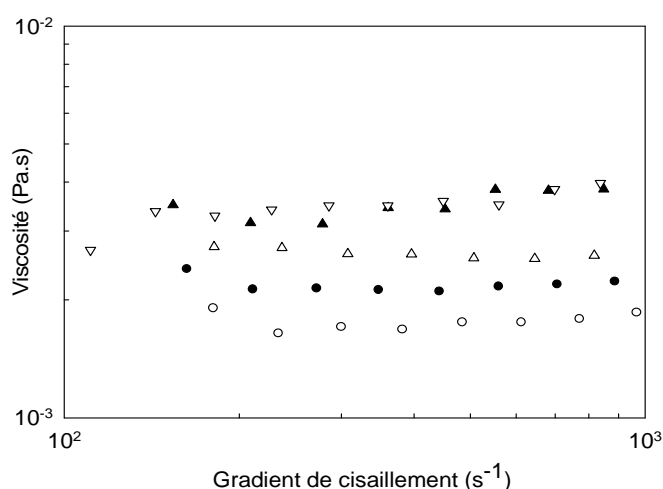


Figure 104 : Spectres DRX du slurry ZrP. [Dal Pont'10]

La viscosité du slurry ZrP a été caractérisée avec un rhéomètre à contrainte imposée avec un dispositif couette. Le slurry est introduit dans l'espace compris entre deux cylindres de rayon  $R_i$  (8.25 mm) et  $R_e$  (8.50 mm). Pendant l'essai, seul le cylindre intérieur est en mouvement, le cylindre extérieur restant fixe. La mesure est effectuée en balayage en contrainte à température fixe. La figure 105 montre la viscosité du slurry à différentes températures pour une gamme de gradient de vitesse comprise entre  $10^2$  et  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . La viscosité de l'eau est également mesurée afin d'avoir un élément de comparaison. La viscosité de l'eau mesurée est de  $1.75 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ , proche de la valeur relevée dans la littérature ( $\sim 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ). Le slurry présente un comportement newtonien dans le domaine de gradient de vitesse étudié, sa viscosité augmente légèrement avec la température.

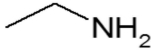

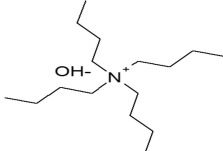


**Figure 105 : Viscosité de l'eau (24.8°C) et du slurry ZrP en fonction du gradient cisaillement pour les températures 24.6, 29.3, 40.1, 53.1°C (du bas vers le haut).**

## II.3 Les intercalants ou agents d'interface

L'utilisation de nanocharges lamellaires ZrP, et en général de l'ensemble des charges minérales, dans les polymères nécessite au préalable un traitement organophile de celles-ci pour aboutir aux matériaux nanocomposites ayant les propriétés spécifiques souhaitées. En effet, la surface des feuillets est hydrophile tandis qu'une grande majorité des matrices polymère sont organophiles. La capacité d'échange cationique permet d'introduire des intercalants organiques qui viennent tapisser la surface des lamelles favorisant les affinités entre la charge lamellaire et la matrice, ils permettent également une meilleure dispersion des feuillets dans la matrice en fragilisant l'édifice d'empilement des feuillets du ZrP.

Dans cette étude, on s'intéressera en particulier à deux intercalants de type alkylamines et un agent d'exfoliation de type alkylammonium. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau 14.

Nom	Structure	Masse molaire (g/mol)	Longueur théorique* (nm)
Propylamine		59	0.39
Octadécylamine		270	1.46
Hydroxyde de Tétrabutylammonium (TBA)		259	0.77

**Tableau 14 : Description des intercalants utilisés dans le traitement de surface du ZrP dans ces études.**

\*Longueur déterminée avec Chemoffice 2004®.

## II.4 Les procédés d'élaboration

Pour l'élaboration des composites SBR/ZrP, deux procédés principaux sont utilisés dans le cadre de cette étude : un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) et un micro-compounder bi-vis (Haake Minilab II). Le mélangeur interne est un procédé de mise œuvre habituellement employé dans le mélange d'élastomère ou l'élaboration de coupage d'élastomères car il permet de bien contrôler les paramètres de mise en oeuvre (gradient de cisaillement, température, temps...). Les mélanges SBR/ZrP obtenus via ce procédé seront notamment comparés aux mélanges SBR/ZrP élaborés par le micro-compounder bi-vis. Cette technique de transformation permet un mélangeage continu à l'échelle du laboratoire et se rapproche de l'extrusion bi-vis. Il permet, de part sa taille, de maîtriser les conditions de mélangeage (vitesse de vis, température, temps de séjour...). Plusieurs autres dispositifs ont également été testés pour tenter d'améliorer la dispersion des feuillets de ZrP dans le SBR en privilégiant les contraintes élongationnelles ou les effets d'élasticité : rhéomètre capillaire (SWO Rhéofliker) avec convergent ou filtres, mélangeur statique à pistons (RMX) et mélangeur ouvert à cylindres.



### II.4.1 Mélangeur Interne Rheomix

Les caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 sont indiquées dans le tableau 15. Le dispositif est constitué d'une chambre de mélangeage régulée en température et de deux rotors de type « roller » non interpénétrés tournants en sens contraire avec un rapport de vitesse de 3/2. Un orifice situé au-dessus de la chambre permet d'introduire les matériaux et la fermeture de la chambre est assurée par un piston. Les différentes parties du mélangeur interne sont présentes sur la figure 106. La correspondance entre la vitesse  $N$  des rotors et le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) est évaluée par plusieurs techniques, notamment par un étalonnage du couple et de la vitesse pour des polymères newtoniens et pseudo-plastiques, et par un calcul en utilisant une approximation de type Couette [Brouillet-Formann'02].

Mélangeur interne	
Volume de la chambre (cm <sup>3</sup> )	120
Volume des rotors (cm <sup>3</sup> )	51
Volume effectif (cm <sup>3</sup> )	69
Vitesse relative des rotors	3/2

Tableau 15 : Caractéristiques techniques du mélangeur interne et des rotors utilisés

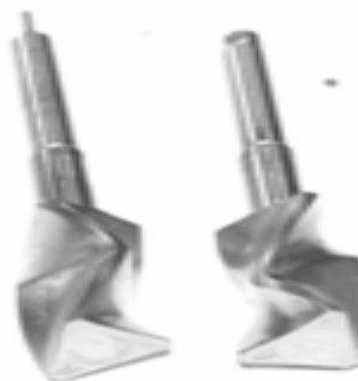
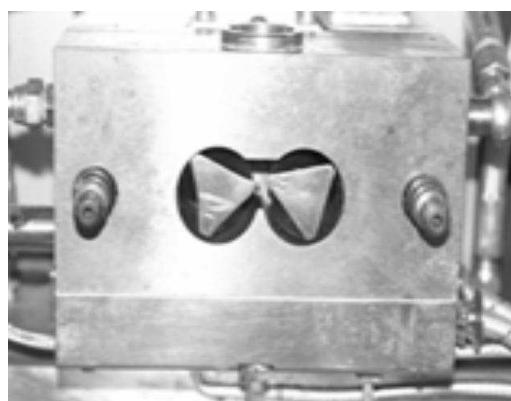


Figure 106 : Photo du mélangeur interne et des rotors utilisés

## II.4.2 Micro-compounder bi-vis

### II.4.2-1 Description

L'appareil Haake minilab II est constitué d'une zone convoyage avec deux vis coniques en mode corotatif permettant le convoyage et la plastification de la matière, et d'un canal de recirculation, permettant de ré-acheminer la matière vers la zone d'alimentation (fig. 107). Les principales caractéristiques des vis et du canal de recirculation sont résumées dans le tableau 16.

Deux modes de fonctionnement sont proposés par l'appareillage : le mode recirculation (circuit fermé) ou le mode extrusion (circuit ouvert). La matière est introduite par la trémie en amont de la zone des vis. Deux capteurs de pression (P1, P3) sont disposés dans le canal de recirculation pour la mesure de la perte de charge en mode recirculation (fig. 107). Le couple, la température, la vitesse des vis et la perte de charge dans le canal de recirculation sont suivis durant le mélange.

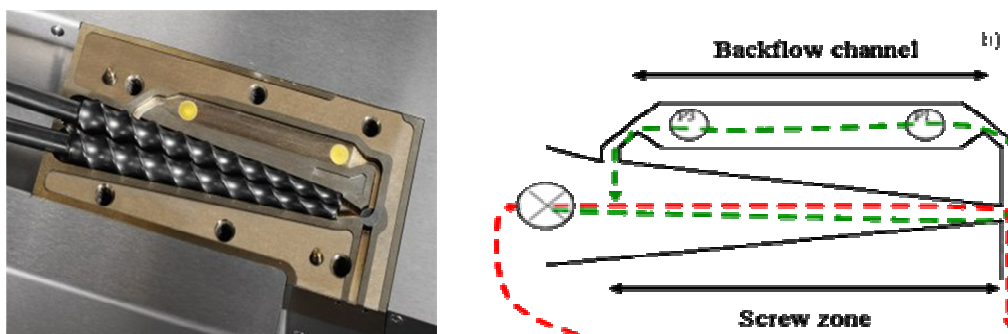
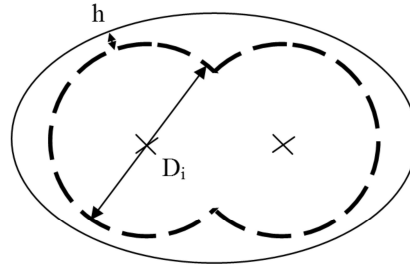


Figure 107 : Schéma et photos décrivant le fonctionnement du micro-compounder bi-vis et le profil des vis coniques

Micro-compounder bi-vis		
Caractéristique de vis coniques interpénétrés	Longueur de vis (mm)	109.5
	Diamètre Max./Min. (mm)	13.5/5.3
	Screw depth Max./Min. (mm)	1.5/0.6
	Nombre de filet	2
	Pas de vis Max./Min.	25/20
	Angle de vis	30/50
Canal de recirculation	Longueur, L (mm)	65
	Largeur, W (mm)	10
	Hauteur, H (mm)	1.6

Tableau 16 : Description des caractéristiques techniques et géométriques du micro-compounder bi-vis

En assimilant l'ensemble fourreau/bi-vis à un système couette (fig. 108), on estime le gradient de cisaillement par l'équation 27.  $D_i$ ,  $h$  et  $N$  représentent respectivement le diamètre moyen de la vis, l'entrefer entre la vis et le fourreau et la vitesse des vis.



**Figure 108 : Schéma (coupe transversale des vis) décrivant la méthode d'estimation du gradient de cisaillement dans la zone des vis du micro-compounder bi-vis.**

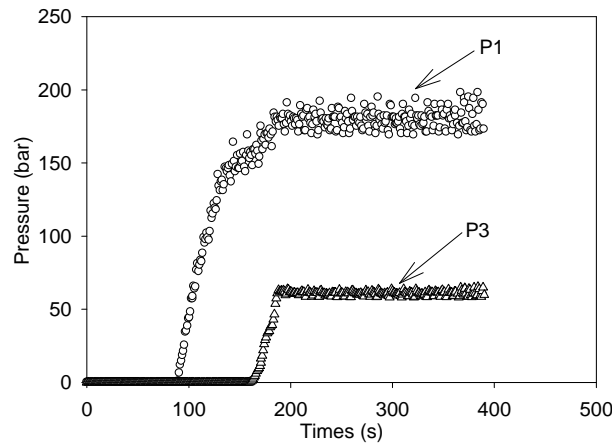
$$\dot{\gamma}_{\text{estimé}} \approx \frac{\pi.(D_i + 2.h).N}{h} \quad (\text{éq. 27})$$

#### II.4.2-2 Méthode de mesure des temps de séjour dans le micro-compounder

Nous avons évalué les temps de séjour du polymère dans les différentes zones du micro-compounder et notamment dans la zone des vis où l'effort de cisaillement est le plus important. Pour ce faire, un colorant sous forme de granulés est ajouté lors de l'introduction du SBR, sa progression est suivie à différents temps par ouverture de l'appareil. Les temps de séjours sont mesurés et discutés en fonction du mode de fonctionnement en faisant varier la température (80°C et 100°C) et la vitesse de rotation des vis  $N$  (10, 40, 80, 120 trs/min). Plusieurs cas de figures sont à considérer suivant le mode de fonctionnement et le régime d'écoulement.

##### a) En mode recirculation

Après l'introduction du SBR, un régime transitoire apparaît pendant le premier cycle. En plus de l'utilisation du traceur coloré, le front de matière peut également être suivi par les capteurs de pression P1 et P3. La fin du cycle intervient lorsque les pressions en P1 et P3 ne varient plus (fig. 109) et le temps de séjour du cycle  $t_{\text{cycle transitoire}}$  est obtenu. Le temps de séjour dans la zone des vis  $t_{\text{vis transitoire}}$  est assimilé au temps que met le front de matière pour atteindre le capteur de pression P1.



**Figure 109 : Exemple de mesure de la pression en mode recirculation (SBR, introduction manuelle, 80°C, 80 trs/min)**

### b) En mode recirculation

A partir du second cycle, le régime permanent s'établit et les temps de séjour sont mesurés à l'aide d'un traceur coloré. Cette méthode ne permet que la mesure du cycle  $t_{\text{cycle permanent}}$ . Il n'est pas possible d'obtenir directement le temps de séjour dans la zone des vis en régime permanent,  $t_{\text{vis permanent}}$ . Pour estimer ce temps, il est nécessaire de calculer le temps que passe le SBR dans le canal de recirculation  $t_{\text{canal permanent}}$ . On considère un écoulement entre deux plaques parallèles dans le canal de recirculation entre les capteurs de pression P1 et P3. Dans ces conditions, la relation entre le débit  $Q$  et la perte de charge  $\Delta P$  entre P1 et P3 (fig. 107) peut être décrite par l'équation 28 car le comportement du SBR est proche d'une loi puissance. La relation entre le débit  $Q$  et le temps de séjour dans le canal  $t_{\text{canal permanent}}$  peut, quant elle être décrite par l'équation 29.

$$Q = \frac{n}{2n+1} \cdot W \cdot H \cdot \left( \frac{\Delta P}{K \cdot L} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left( \frac{H}{2} \right)^{\frac{n+1}{n}} \quad (\text{éq. 28})$$

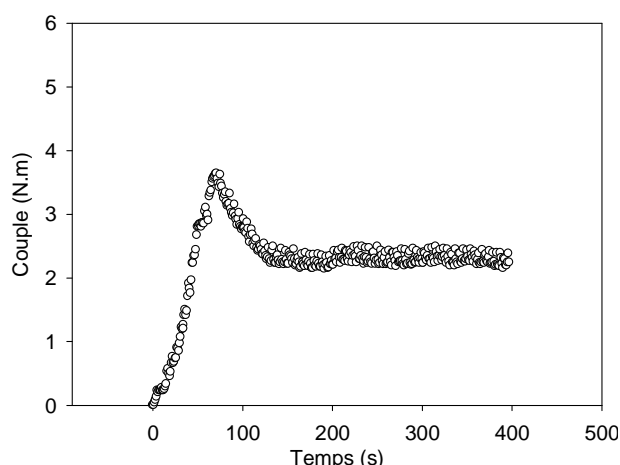
$$t_{\text{canal permanent}} = \frac{Q}{W \cdot H \cdot L} \quad (\text{éq. 29})$$

$$t_{\text{vis permanent}} = t_{\text{cycle permanent}} - t_{\text{canal permanent}} \quad (\text{éq. 30})$$

$W$ ,  $H$  et  $L$  sont respectivement la largeur, la hauteur et la longueur du canal. A partir de l'équation 30, le temps de séjour dans la zone  $t_{\text{vis permanent}}$  des vis peut être déduit.

### c) En mode extrusion

Le SBR sort de la filière sous forme de jonc puis est réintroduit dans la trémie. Après stabilisation du couple indiquant l'établissement du régime permanent, le traceur coloré est introduit et le temps de séjour  $t_{\text{vis extrusion}}$  est mesuré (fig. 110). Les termes employés correspondant aux différents temps de séjour sont récapitulés dans le tableau 17 en fonction de la zone considérée et du mode de fonctionnement.



**Figure 110 : Exemple de stabilisation du couple en mode extrusion (introduction manuelle, 80 trs/min, 80°C) avant introduction du traceur granulé.**

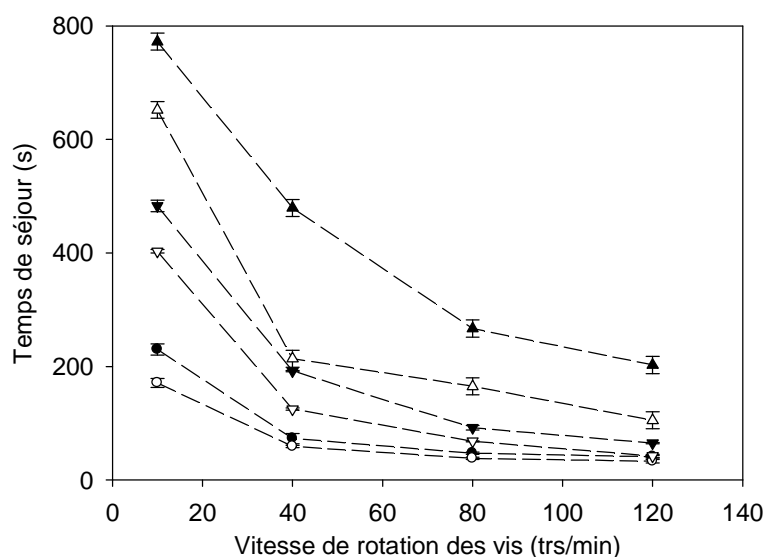
	Recirculation		Extrusion
	Transitoire	Permanent	Permanent
Cycle	$t_{\text{cycle transitoire}}$	$t_{\text{cycle permanent}}$	-
Canal de recirculation	$t_{\text{canal transitoire}}$	$t_{\text{canal permanent}}$	-
Zone vis	$t_{\text{vis transitoire}}$	$t_{\text{vis permanent}}$	$t_{\text{vis extrusion}}$

**Tableau 17 : Nomenclature des temps de séjour en fonction du mode de fonctionnement et du régime.**

### II.2.4.3 Résultats

La figure 111 et le tableau 18 présentent l'influence de la vitesse de rotation des vis sur les temps de séjour dans la zone des vis pour différents modes de fonctionnement à 80 et 100°C. Quel que soit le mode de fonctionnement ou la nature de l'écoulement (transitoire ou permanent), une augmentation de la vitesse des vis induit une réduction du temps de séjour. Kao et Allison [**Kao'84**] suggèrent qu'à débit constant, la chute du temps de séjour est liée à la diminution du facteur de remplissage par l'augmentation de la vitesse des vis. Dans le cas présent, le facteur de remplissage n'est pas connu car il est difficile d'estimer la vitesse d'introduction du SBR du fait de l'introduction manuelle de l'échantillon. La comparaison

des temps de séjour à 80°C et 100°C montre une chute du temps de séjour avec la température qui n'est pas rapportée par Kao et Allison [Kao'84]. La thermo-dépendance est faible en mode recirculation en régime transitoire et en extrusion. Par contre, l'effet est significatif dans le cas de la recirculation en régime permanent. Ces observations démontrent que la thermo-dépendance est faible dans la zone des vis mais que c'est l'écoulement dans le canal de recirculation qui en est l'origine. Dans cette analyse, les observations deviennent cohérentes avec celles de Kao et Allison quand l'écoulement dans la zone des vis est prépondérant.



**Figure 111 : Temps de séjour de la matrice SBR dans la zone des vis en fonction de la vitesse des vis à 80°C et à 100°C et en fonction des différents modes : recirculation en mode transitoire à 80°C (◆) et à 100°C (◇), recirculation en régime permanent à 80°C (▲) et à 100°C (△), extrusion à 80°C (▼) et à 100°C (▽).**

Vitesse des vis (trs/min)	Recirculation transitoire (s)	Recirculation permanent (s)	Extrusion permanent (s)
80°C			
10	230	772	483
40	73	479	192
80	47	267	92
120	41	203	65
100°C			
10	171	652	403
40	59	214	125
80	38	165	68
120	33	105	42

**Tableau 18 : Temps de séjour dans la zone des vis en fonction de la vitesse des vis pour différents modes de fonctionnement à 80°C et à 100°C.**

Quel que soit la température et la vitesse de rotation des vis, les temps de séjour suivent la tendance suivante :

$$t_{\text{vis transitoire}} < t_{\text{vis extrusion}} \ll t_{\text{vis permanent}}$$

Cette tendance s'explique car durant le premier cycle en recirculation en régime transitoire l'alimentation du SBR est forcée par l'opérateur. La même explication s'applique avec les valeurs obtenues en régime permanent en extrusion puisque le SBR qui sort à travers la filière et réintroduit dans la trémie par l'opérateur. En recirculation en régime permanent, le système est auto-alimenté, l'alimentation n'est pas forcée et le temps de séjour est plus long. La pression générée par l'écoulement dans le canal de recirculation est aussi un facteur limitant en régime permanent car la contre-pression provoque une augmentation du facteur de remplissage dans la zone des vis et donc un accroissement du temps de séjour.

Dans le procédé d'extrusion, il est aussi intéressant de modéliser le débit de vis par la loi de Maddock (éq. 31) valable pour les polymères ayant un comportement newtonien :

$$Q = A.N - \frac{B}{\eta(N)} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \quad (\text{éq. 31})$$

Où A et B sont des coefficient qui dépendent unique de la géométrie de la vis et  $\eta$  est la viscosité newtonienne. Si le matériau présente plutôt un comportement pseudo-plastique (cas du SBR), il est nécessaire de prendre en compte l'influence du gradient de cisaillement, donc de la vitesse de rotation des vis N, sur la viscosité. De ce fait, à partir des temps de séjour, le rapport  $Q/V = 1/t_{\text{séjour}}$  (V représente le volume) est comparé à deux modèle théoriques simples :

$$\frac{Q}{V} = A.N \quad (\text{éq. 32})$$

$$\frac{Q}{V} = A'.N^{(1-n)} \quad (\text{éq. 33})$$

Le modèle (éq. 32) présente une dépendance linéaire entre le rapport Q/V et la vitesse des vis N tandis que le modèle (éq. 33) prend en compte la pseudo-plasticité du SBR à travers le coefficient de pseudo-plasticité n. Les figures 112 et 113 présentent le rapport Q/V obtenu à partir des résultats expérimentaux des temps de séjour et les deux modèles étudiés. Les valeurs des constantes A et A' sont répertoriées dans le tableau 19. Le modèle pseudo-plastique décrit bien les résultats expérimentaux. Il s'écarte légèrement en sous-estimant les valeurs expérimentales à 100°C et à vitesse de vis élevée du fait de la présence de la contre-pression qui n'est pas prise en compte dans le modèle.

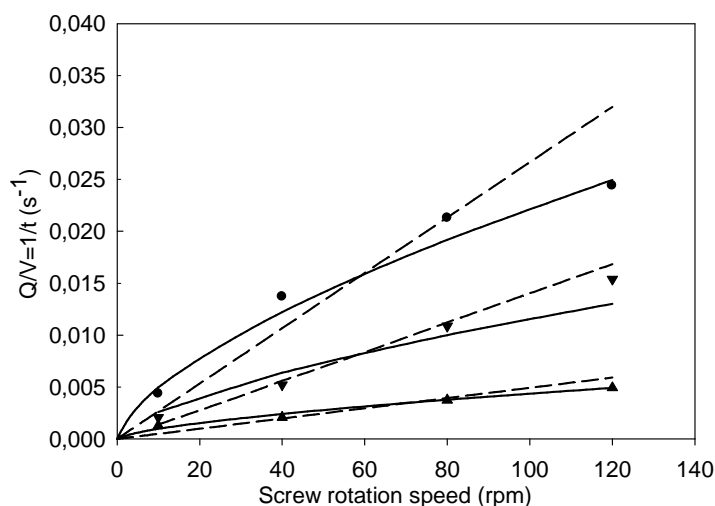


Figure 112 :  $Q/V$  en fonction de la vitesse des vis à  $80^{\circ}\text{C}$  en fonction du mode de fonctionnement : recirculation en régime transitoire (♦), recirculation régime permanent (▲), extrusion en régime permanent (▲). Comparaison avec un modèle linéaire (---) et un modèle pseudo-plastique (—).

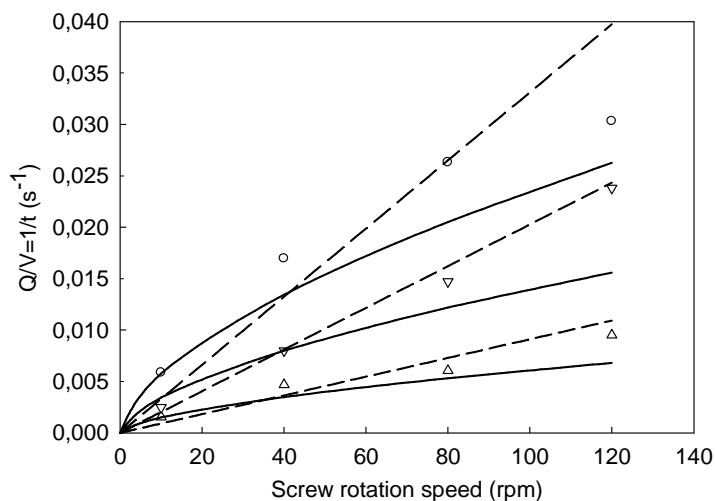


Figure 113 :  $Q/V$  en fonction de la vitesse des vis à  $80^{\circ}\text{C}$  en fonction du mode de fonctionnement : recirculation en régime transitoire (◊), recirculation régime permanent (Δ), extrusion en régime permanent (▽). Comparaison avec un modèle linéaire (---) et un modèle pseudo-plastique (—).

Coefficient	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Recirculation transitoire	Recirculation permanent	Extrusion permanent
A	80	$2.66 \cdot 10^{-4}$	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$
A	100	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$9.10 \cdot 10^{-5}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$
A'	80	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$5.79 \cdot 10^{-4}$
A'	100	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$3.67 \cdot 10^{-4}$	$8.41 \cdot 10^{-4}$

Tableau 19 : Valeurs des constants  $\alpha$  et  $\alpha'$  à  $80^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  à partir des modèles utilisés



### II.4.3 Convergent capillaire

Un convergent capillaire a été utilisé pour générer des écoulements élongationnels superposés à des écoulements de cisaillement et effectuer une reprise des échantillons réalisés au mélangeur interne. L'appareil utilisé est un rhéomètre capillaire de type SWO (Rhéoflizer) qui fonctionne en mode gradient de vitesse de cisaillement imposé (fig. 114). Le matériau est extrudé à travers un capillaire (ou filière) à l'entrée de laquelle un filtre de type gantois est déposé afin de générer des écoulements complexes. La filière de forme cylindrique est caractérisée par sa longueur  $L$  et son diamètre  $D$  (tableau 20). Un capteur de pression est positionné à l'entrée de la filière pour mesurer la perte de charge. Les pressions et les vitesses de piston correspondantes permettent d'accéder à la contrainte et au taux de cisaillement dans la filière.

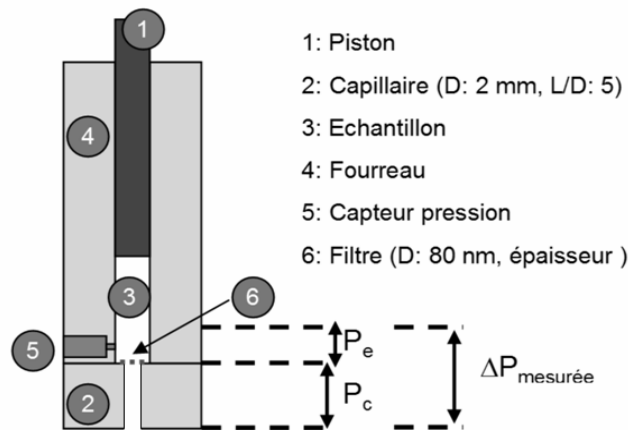


Figure 114 : Schéma du dispositif de rhéomètre capillaire

Rhéomètre capillaire		
Réservoir	Longueur $L_p$ (mm)	250
	Rayon, $R_p$ (mm)	4.725
	Longueur, $L_c$ (mm)	10
Capillaire	Rayon, $R_c$ (mm)	1
	Vitesse piston (mm/s)	0.47

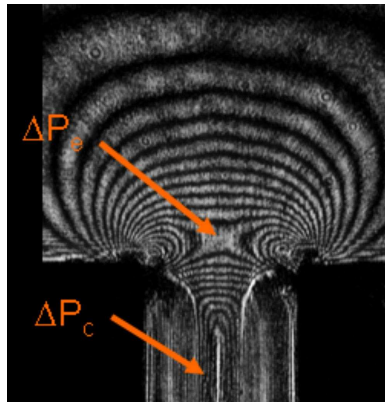
Tableau 20 : Caractéristiques techniques du réservoir et du capillaire

### II.4.3.1 En absence de filtre

La perte de charge mesurée  $\Delta P_{\text{mesurée}}$  est la combinaison d'une pression d'entrée  $\Delta P_e$  et d'une pression associée au cisaillement dans le capillaire notée  $\Delta P_c$  :

$$\Delta P_{\text{mesurée}} = \Delta P_e + \Delta P_c \quad (\text{éq. 34})$$

Des analyses en biréfringence dans la zone d'entrée du capillaire [Goutille'01] montrent la présence d'écoulements élongationnels lié à la création de vortex alors que dans la zone du capillaire, les écoulements en cisaillement sont dominants comme le montre la figure 115.



**Figure 115 : Cartographie des lignes d'écoulement à l'entrée du capillaire en absence de filtre. [Goutille'01]**

Le gradient de cisaillement réel  $\dot{\gamma}_p$  corrigé dans le capillaire (Rabinowitsch [1929]) et la contrainte de cisaillement à la paroi  $\tau_p$  peuvent être calculés :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (\text{éq. 35})$$

$$\tau_p = \frac{R_c \cdot \Delta P_c}{2 \cdot L_c} \quad (\text{éq. 36})$$

La contribution élongationnelle, la contrainte  $\sigma_E$  et le taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$  sont calculés par (Cogswell [1972]) :

$$\sigma_E = \frac{3}{8} (n+1) \cdot \Delta P_e \quad (\text{éq. 37})$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{8}{3(n+1)} \frac{Q}{\pi R_c^2 \cdot L_c} \cdot \frac{\Delta P_c}{\Delta P_e} \quad (\text{éq.38})$$

### II.4.3.2 En présence de filtre

La pose d'un filtre gantois modifie l'écoulement dans le convergent capillaire. Le filtre gantois est un tamis composé d'un maillage avec une surface d'ouverture de forme carré (fig. 116) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 21. Le pourcentage de transparence  $T$  qui représente la surface d'ouverture du filtre est calculé à partir de la relation :

$$T(\%) = \frac{ON^2}{P^2} \cdot 100 \quad (\text{éq. 39})$$

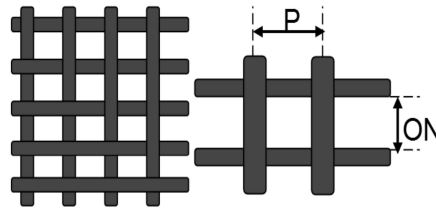


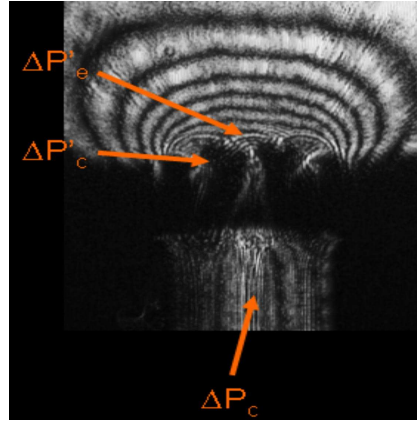
Figure 116 : Schéma du filtre

	ON ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_{\text{fil}}$ ( $\mu\text{m}$ )	P ( $\mu\text{m}$ )	T (%)
	80	40	120	44
filtre	Epaisseur, $e_{\text{filtre}}$ (mm)	Rayon hydraulique équivalent trou, $R_{\text{eq trou}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de trous, N	
	0.05	40	278	

Tableau 21 : Récapitulatif des caractéristiques techniques du filtre

Les filtres sont découpés à la dimension de la surface du capillaire ce qui correspond à 278 trous. Plusieurs microécoulements sont générés (fig. 117).  $\Delta P'_c$  est la perte de charge associée à l'écoulement de cisaillement local au niveau des trous du filtre et  $\Delta P'_e$  est la perte de charge associée à l'écoulement élongationnel en amont du filtre. La pression  $\Delta P_c$  reste inchangée dans le capillaire est la perte de charge  $\Delta P'_{\text{mesurée}}$  dans ce cas devient :

$$\Delta P'_{\text{mesurée}} = \Delta P_c + \Delta P'_c + \Delta P'_e \quad (\text{éq. 40})$$



**Figure 117 : Cartographie des lignes d'écoulement à l'entrée du capillaire en présence de filtre. [Goutille'01]**

Le gradient de cisaillement réel  $\dot{\gamma}'_p$  la contrainte de cisaillement à la paroi  $\tau'_p$  dans les trous peuvent être calculés :

$$\dot{\gamma}'_p = \frac{3n+1}{n} \cdot \frac{Q}{\pi \cdot N \cdot R_{eq\ trou}^3} \quad (\text{éq. 41})$$

$$\tau'_p = \frac{R_{eq\ trou} \cdot \Delta P'_c}{2 \cdot e_{filtre}} \quad (\text{éq. 42})$$

La pression élongationnelle  $\Delta P'_e$ , la contrainte  $\sigma'_E$  et le taux d'élongation  $\dot{\epsilon}'$  sont déduits des équations 40, 43 et 44 :

$$\sigma'_E = \frac{3}{8} (n+1) \cdot \Delta P'_e \quad (\text{éq. 43})$$

$$\dot{\epsilon}' = \frac{4}{3(n+1)} \cdot \frac{Q}{\pi \cdot N \cdot R_{eq\ trou}^2} \cdot \frac{\Delta P'_c}{\Delta P'_e} \quad (\text{éq. 44})$$

#### II.4.3.3 Temps de séjour

Le temps de séjour de l'échantillon dans le convergent capillaire lors d'un passage peut être estimé en considérant un volume de matière de forme conique tronqué caractérisé par sa hauteur  $h$  et dont les rayons d'entrée et de sortie sont  $R_p$  et  $R_c$  (fig. 118). La valeur de la hauteur de la matière peut être estimée en extrapolant la droite  $\Delta P = f(L_{capillaire})$  pour  $\Delta P = 0$ . Le temps de séjour est relié au débit  $Q$  et au volume de matière par l'expression :

$$t = \frac{\pi \cdot h_{matière} (R_p^2 + R_p \cdot R_c + R_c^2)}{3Q} \quad (\text{éq. 45})$$

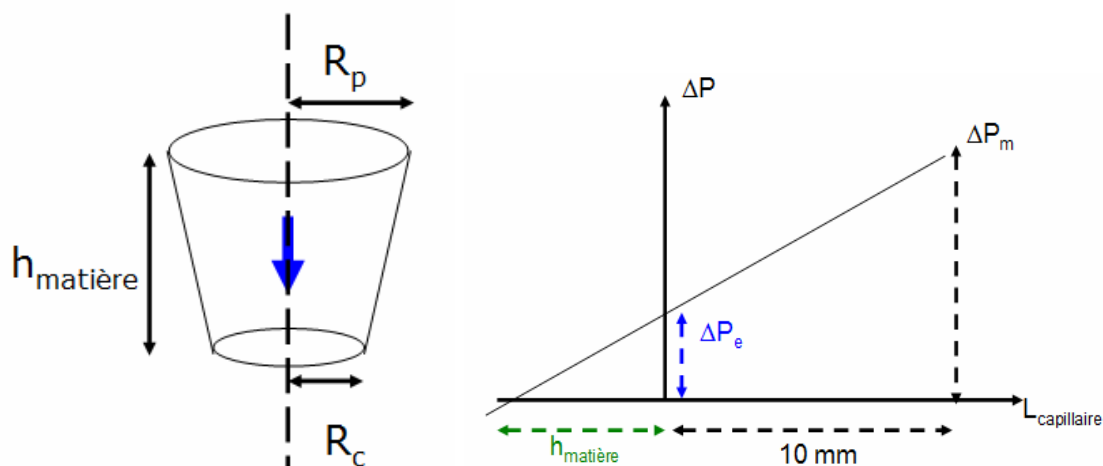


Figure 118 : Schéma décrivant le calcul du temps de séjour de la matière dans le convergent capillaire

## II.4.4 Mélangeur statique à pistons (RMX)

Le mélangeur statique à pistons RMX est développé par l'équipe du Professeur R. Muller au sein du LIPHT (Strasbourg). Les caractéristiques de l'appareillage sont décrites dans le tableau 22. Il s'agit d'un nouveau type de mélangeur statique composé de deux chambres connectées entre elles par un canal de circulation appelé élément de mélange (fig. 119). Un piston dans chaque chambre pousse le matériau alternativement dans l'une et l'autre chambre (fig. 119a, 119b, 119c). Le passage du matériau de la chambre à l'élément de mélange génère des écoulements complexes et notamment élongationnels. Une étude a été proposée par Bouquey et al. [Bouquey'10] pour décrire les comportements. Le procédé RMX peut être considéré comme un convergent capillaire sans filtre. L'intérêt du RMX réside dans la possibilité d'effectuer de nombreux cycles et d'utiliser une plus grande quantité de matière.

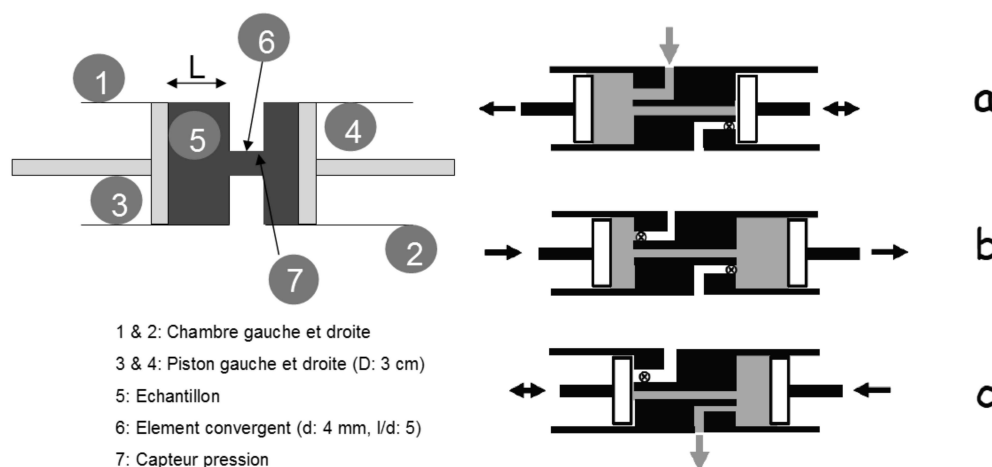


Figure 119 : Schéma décrivant le fonctionnement du mélangeur RMX. [Bouquey'10]

Mélangeur statique à pistons		
Piston	Rayon, $R_p$ (cm)	1.5
Elément de mélange	Longueur, $L_c$ (mm)	20
	Rayon, $R_c$ (mm)	2

Tableau 22 : Caractéristiques techniques des pistons et de l'élément de mélange

Le gradient de cisaillement maximal est :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{4Q}{\pi R^3} \cdot \frac{3n+1}{4n} \quad (\text{eq. 46})$$

Où  $Q$  est le débit total d'une chambre à l'autre,  $R$  est le rayon de l'élément de mélange et  $n$  l'indice d'écoulement. Le taux d'élongation a été estimé à partir du gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement :

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\Delta v}{\Delta z} = \frac{Q}{L} \left( \frac{1}{S_{\text{piston}}} - \frac{1}{S_{\text{canal}}} \right) \quad (\text{eq. 47})$$

Où  $L$  est la distance entre le piston et l'élément de mélange, et  $S_{\text{piston}}$  et  $S_{\text{canal}}$  sont les sections du piston et du canal de l'élément de mélange. Bouquy et al. [Bouquy'10] ont montré que la matière subit un écoulement complexe (fig. 120 et 121) avec une composante élongationnelle importante (zone bleue) dans les zones de contraction et d'expansion à l'entrée et à la sortie de l'élément de mélange tandis que dans l'élément de mélange, l'écoulement est de cisaillement (zone verte). Ils montrent également que le taux d'élongation ( $\dot{\epsilon}$ ) est maximal à l'approche de l'élément de mélange. En revanche, la durée durant laquelle l'échantillon subit l'écoulement élongationnel est brève. Le dispositif RMX permet de prolonger cette durée en multipliant les cycles.

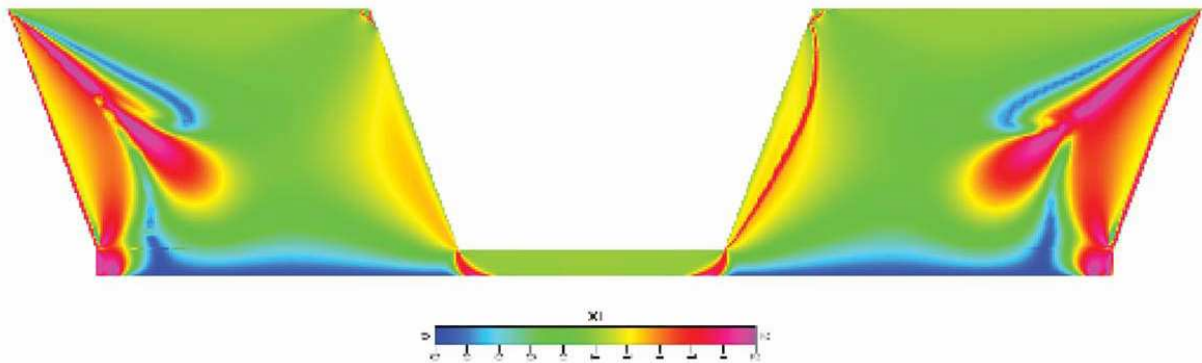


Figure 120 : Cartographie décrivant la nature des écoulements dans le mélangeur RMX. [Bouquy'10]

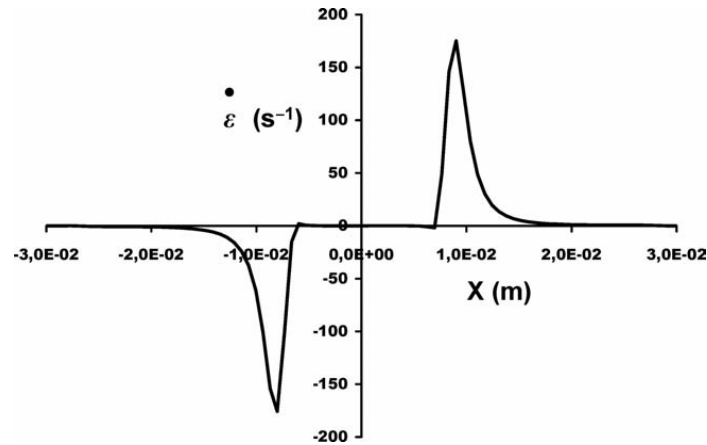


Figure 121 : Courbe décrivant l'intensité du taux d'élongation dans le mélangeur RMX. [Bouquey'10]

Le temps de séjour de l'échantillon dans le convergent capillaire lors d'un ½ cycle peut être estimé comme dans le capillaire (fig. 122):

$$t = \frac{\pi \cdot h_{\text{matière}} (R_p^2 + R_p \cdot R_c + R_c^2)}{3Q} \quad (\text{éq. 48})$$

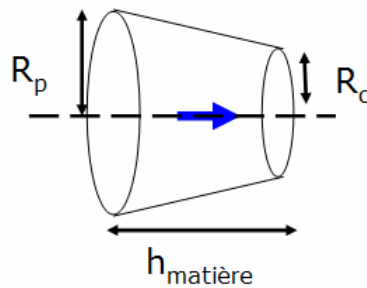
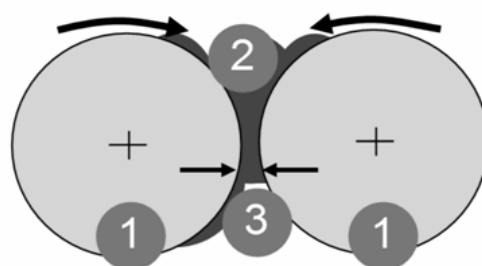


Figure 122 : Schéma décrivant le volume de matière à l'entrée de l'élément de mélange

## II.4.5 Mélangeur ouvert à cylindres

Le mélangeur à cylindres est composé de deux cylindres régulés thermiquement animés d'une vitesse de rotation inverse et séparés par un entrefer  $h_0$  (fig. 123). La matière est entraînée par la rotation des cylindres et passe dans l'entrefer lors de plusieurs cycles.



1: Cylindre, 2: Échantillon, 3: Entrefer: 2 mm

Figure 123 : Schéma décrivant le fonctionnement du mélangeur à cylindre

Le passage de la matière dans le mélangeur à cylindre induit des écoulements complexes notamment dans la zone en amont des deux cylindres où se forme un bourrelet (fig. 124a). De manière simplifiée, on peut considérer que lorsque la matière d'épaisseur  $h_E$  arrive dans la zone de contraction par l'un des deux rouleaux, les couches (épaisseur  $h_{A1}$  et  $h_{A2}$ ) à l'interface avec les rouleaux passe directement dans l'entrefer. Une partie de la matière (épaisseur  $h_E - h_{A1}$ ) recircule pour former le bourrelet. La matière restante ( $h_E - h_{A1} - h_{A2}$ ) s'écoule dans la direction transversale (fig. 124b).

La modélisation du mélangeur à cylindre a été effectuée par plusieurs auteurs. Dans la plupart des cas, l'approximation de la lubrification hydrodynamique est appliquée avec un modèle newtonien [ArdiChvili'38, McKelvey'62] ou pseudo-plastique [Pearson'66, McKelvey'62, Alston'73]. Agassant et al. [Agassant'77, Agassant'85] ont par la suite introduit le paramètre thermique. D'autres auteurs ont étudié le phénomène avec des modèles complexes [Taskerman-Krozer'75, Ehrmann'77, Finston'51]. Kiparissides et Vlachopoulos [Kiparissides'76, Kiparissides'78, Yao'96] ont introduit une méthode d'éléments finis pour améliorer la compréhension du procédé.

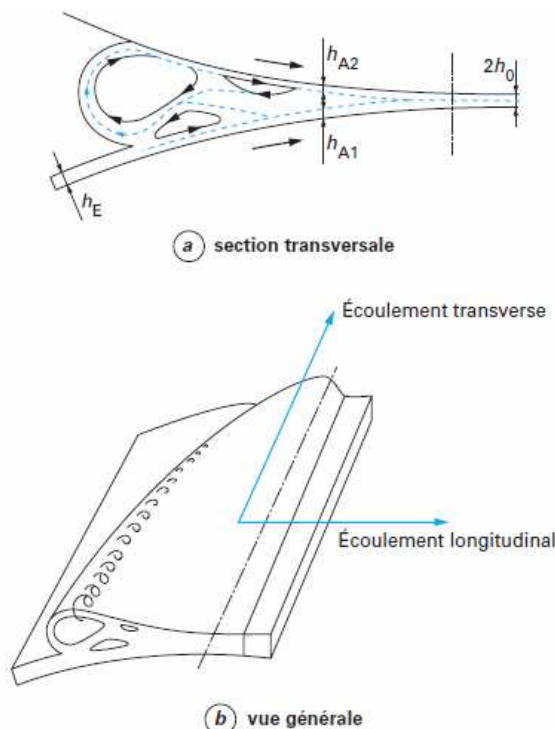


Figure 124 : Schéma décrivant la complexité de l'écoulement dans le mélangeur à cylindre dans la zone en amont des deux cylindres. [Agassant'01]

Dans notre cas d'étude, on utilisera des hypothèses restrictives pour simplifier le problème. On considère un écoulement bidimensionnel en négligeant l'écoulement transversal. L'écoulement est considéré comme symétrique entre les deux cylindres. Les



phénomènes qui se situent dans le bourrelet et le différentiel de vitesses des cylindres sont négligés. On suppose également un contact collant entre la matière et le cylindre. La zone d'écoulement entre les cylindres peut être ainsi représentée par le schéma de la figure 125. Les cylindres sont assimilés à des paraboles et la demi-épaisseur  $h$  peut être décrite par :

$$h = h_0 \cdot \left(1 + \frac{x^2}{2 \cdot R \cdot h_0}\right) \quad (\text{éq. 49})$$

On se place dans les conditions de l'approximation de la lubrification hydrodynamique qui stipulent :

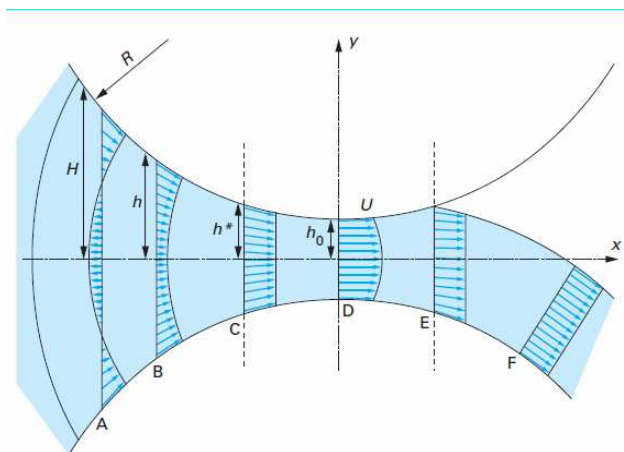
$$\frac{dh}{dx} = \sqrt{\frac{2 \cdot (h - h_0)}{R}} \ll 1 \quad (\text{éq. 50})$$

$$\frac{h_0}{R} \ll 1 \quad (\text{éq. 51})$$

En considérant que l'entrefer entre les cylindres varie peu et que l'entrefer est négligeable devant le rayon des cylindres, les paramètres géométriques du mélangeur à cylindre sont décrit dans le tableau 23 et vérifient les approximations de la lubrification hydrodynamique.

Mélangeur à cylindres	
Nbres de passages	50
Masse matière (g)	30
Volume (cm <sup>3</sup> )	32.26
Température consigne (°C)	50
Vitesse cylindre $\Omega$ (trs/min)	15
Rayon cylindre $R$ (cm)	5.6
Largeur bande $W$ (cm)	10
Entrefer $h_0$ (cm)	0.1

**Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques techniques dans le procédé de mélangeur à cylindre**



**Figure 125 : Schéma décrivant la zone comprise entre les deux cylindres. [Agassant'01]**

Avec ces approximations, le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  peut être approximé à partir de l'équation 52 pour un système pseudo-plastique d'indice  $n$  tandis que le taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$  peut être approché par l'équation 53 [Agassant'01].

$$\dot{\gamma} = \frac{(2n+1)}{n} \frac{U}{h_0} \quad (\text{éq. 52})$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{x^*} \left( \frac{1}{2L.h_0} - \frac{1}{2L.h^*} \right) \quad (\text{éq. 53})$$

$x^*$  et  $h^*$  représentent les coordonnées du point C caractéristique d'un profil de vitesse uniforme (fig. 125).

Le temps de séjour de la matière pour chaque passage est approché :

$$t = \frac{2.L.h_0 \left( x_H + \frac{x_H^3}{6R.h_0} \right)}{Q} \quad (\text{éq. 54})$$

## II.5 Les outils de caractérisation

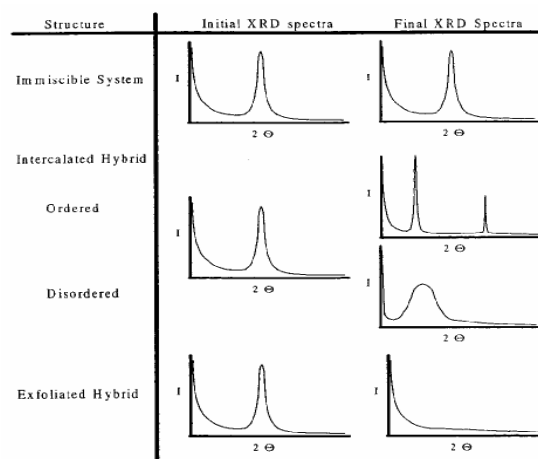
### II.5.1 Analyse structurale - Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée pour déterminer la structure cristalline des charges minérales. Elle permet également de mesurer les distances interfoliaires (ou D-spacing) caractéristiques de leur structure en feuillet à partir des pics de DRX aux petits angles (inférieur à  $15^\circ$ ) selon la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{éq. 55})$$

Où  $d$  représente la distance interfoliaire,  $\theta$  est l'angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  représente l'ordre de diffraction (nombre entier) et  $\lambda$  indique la longueur d'onde du rayonnement X.

C'est une technique d'analyse à l'échelle du feuillet unitaire (échelle nanométrique). Dans le cas où la distance interfoliaire est modifiée lors d'un échange cationique avec un cation de taille plus importante ou lorsqu'une fraction de macromolécules diffuse entre les couches (phénomène d'intercalation), il se produit alors un déplacement des pics de diffractions X vers les petits angles, associé à un élargissement de l'espace entre les lamelles comme le montre la figure 126. Si la structure d'empilement de feuillets est déstructurée et l'exfoliation présente, les pics de diffractions X ne sont plus visibles.



**Figure 126 : Schéma décrivant les différents spectres de DRX en fonction de la structure des feuillets dans la matrice. [Vaia'97]**

Néanmoins, plusieurs limites imposent d'utiliser des techniques complémentaires pour l'analyse de l'état de dispersion des feuillets. En effet, un des principaux intérêts d'incorporer des nanocharges lamellaires dans les polymères est lié à l'obtention de propriétés spécifiques

à faible taux de charges, et donc un premier inconvénient concerne la limite de détection des nanocharges lamellaires à faible concentration. Le deuxième inconvénient concerne la limite de détection aux très petits angles : pour une valeur d'angle  $2\theta$  inférieure à  $1^\circ$  qui correspond à une distance interfoliaire de 8.8 nm (pour une longueur  $\lambda$  de 0.154182 nm), la limite de détection est atteinte.

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance. La raie  $K\alpha$  du cuivre est utilisée avec une longueur d'onde  $\lambda$  de 0.154182 nm. La gamme  $2\theta$  utilisée va de  $1^\circ$  à  $30^\circ$  avec un pas de  $0.0217^\circ$ . Les analyses sont réalisées sur les slurries ZrP avant et après traitement organophile ainsi que sur les échantillons SBR/ZrP élaborés. Les échantillons slurries ZrP liquide requièrent une préparation spécifique. Une fine couche homogène de la dispersion aqueuse est déposée sur un support inerte et pour éviter que l'évaporation de l'eau influe sur l'analyse, un film polyester (Mylar®) est déposé sur la couche de slurry avant analyse. Pour les nanocomposites SBR/ZrP, un échantillon sous forme de pastille est déposé sur un support flottant.

## II.5.2 Analyse de la morphologie - Microscopie électronique à transmission

Le paragraphe précédent a permis de montrer l'intérêt de la DRX comme outil d'analyse pour identifier l'état de dispersion des feuillets à l'échelle nanométrique. Cependant, la seule utilisation de la DRX ne suffit pas en raison des limites de détection de l'appareillage en particulier en ce qui concerne l'état d'exfoliation. La microscopie électronique en transmission (MET) s'avère un outil pertinent pour examiner la morphologie des mélanges SBR/ZrP. Elle permet une analyse de l'état de dispersion des feuillets à l'échelle des tactoïdes de feuillets de la dizaine de nanomètre jusqu'au micron.

Le MET reste une méthode d'analyse à l'échelle locale et plusieurs clichés sont nécessaires pour s'assurer de la reproductibilité des morphologies observées. Les échantillons sont observés sur des coupes d'épaisseur comprise entre 50 et 80 nm. Pour ce faire, les coupes sont ultra cryo-microtomées à  $-110^\circ\text{C}$  sur un microtome de type MTXL RMC équipé d'un cryostat RMC et en utilisant un couteau en diamant. Elles sont ensuite déposées sur une grille en cuivre pour être observées au moyen d'un microscope électronique en transmission de type HITACHI H800-3 sous une tension d'accélération de 200 kV.

## II.5.3 Comportement du matériau - Spectrométrie mécanique dynamique

A l'échelle macroscopique, une analyse mécanique dynamique est menée pour évaluer l'impact de l'état de dispersion des feuillets sur les comportements viscoélastiques du matériau. Les mesures viscoélastiques à l'état solide sont faites sur un rhéomètre à déformation contrôlée RDA 700 ou ARES en torsion rectangulaire avec des échantillons préparés dans les mêmes conditions que pour la matrice SBR.

## II.5.4 Analyses complémentaires

### II.5.4.1 Mesure d'humidité

Le taux d'humidité est mesuré par pesée de l'échantillon SBR/eau à la sortie du mélangeur interne au moyen d'une balance associée à une résistance chauffante de type Sartorius Moisture Analyser 40. L'échantillon est soumis à une isotherme à 110°C pendant 30 min. La teneur en eau est calculé en considérant la différence de masse de l'échantillon avant ( $m_0$ ) et après ( $m_1$ ) cette isotherme.

### II.5.4.2 Mesure du taux de ZrP dans les mélanges par calcination

La quantité de ZrP dans le mélange final est contrôlée par calcination. On introduit un échantillon d'environ 1 g des différents mélanges dans un four à 750°C pendant 4 h. A cette température, la matrice se dégrade complètement et le  $\alpha$ -ZrP se décompose en pyrophosphate de zirconium ( $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ) [Garcia Rosales'07]. On remonte à la concentration massique de ZrP dans le mélange par :

$$\text{ZrP (\% massique)} = \frac{m_{\text{ZrP}_2\text{O}_7}}{m_{\text{échantillon}}} \cdot \frac{M_{\alpha\text{-ZrP}}}{M_{\text{ZrP}_2\text{O}_7}} \quad (\text{éq. 56})$$

Où  $m_{\text{ZrP}_2\text{O}_7}$  est la masse recueillie après calcination,  $m_{\text{échantillon}}$  est la masse introduite dans le four.  $M_{\text{ZrP}_2\text{O}_7}$  et  $M_{\alpha\text{-ZrP}}$  sont les masses molaires.

### II.5.4.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des mélanges est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons moulés à 100°C sous 15 MPa, cryo-fracturés dans de l'azote liquide puis métallisés par un alliage Or/Palladium. Les images MEB sont obtenues au moyen d'un appareil de type HITACHI 3000 avec une tension d'accélération de 10 kV et avec une détection en mode électrons secondaires.

### II.5.4.4 Propriétés mécaniques en traction

Les échantillons (moulés dans les mêmes conditions que pour l'analyse thermomécanique) sont soumis à une traction uniaxiale à 50 mm/min. Les éprouvettes sont découpées sous forme d'haltère de dimension utile 30 mm x 5 mm x 2 mm (fig. 127). Les mesures sont effectuées avec une vitesse d'étirement de 50 mm/min.

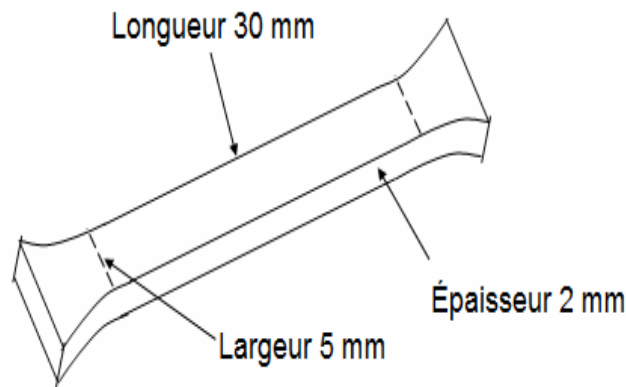


Figure 127 : Exemple d'éprouvette de traction

A partir des mesures d'allongement  $\Delta l$  et de la force exercée  $F$ , on accède à la contrainte vraie en fonction l'allongement vrai par :

$$\sigma_{\text{vraie}} = \frac{F}{W_0 \cdot e_0} \cdot \left(1 + \frac{\Delta l}{L_0}\right) \quad (\text{éq. 57})$$

$$\varepsilon_{\text{vraie}} (\%) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{L_0}\right) \quad (\text{éq. 58})$$

Où  $L_0$ ,  $W_0$  et  $e_0$  représentent les dimensions initiales de l'éprouvette de traction.

#### II.5.4.5 Rhéomètre à géométrie couette

Les mesures rhéologiques permettent de déterminer l'impact de l'intercalation sur le comportement rhéologique du gel ZrP modifié. Les mesures sont réalisées au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposé de type SR 5000 avec une géométrie couette. Le test réalisé à 25°C est composé d'une rampe de contrainte avec un  $d\tau/dt$  égale à 25 Pa/s pour déterminer la présence d'une contrainte au seuil à l'écoulement. En présence d'un système à seuil, une mesure en dynamique avec un balayage en fréquence est utilisée en appliquant une contrainte inférieure au seuil pour mesurer les paramètres rhéologiques.

## **CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE DE** **SYSTEMES MODELES**



## **CHAPITRE III : Etude préliminaire de systèmes modèles**

Ce chapitre aborde les études préliminaires nécessaires pour élaborer des nanocomposites SBR/ZrP. Le conditionnement du ZrP sous forme de slurry pose en particulier la question du mélangeage d'un système SBR/eau. Cette étude est réalisée au moyen d'un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600. Les paramètres de mélangeage tels que la vitesse des rotors, le temps de mélangeage ou le taux de remplissage de la chambre sont étudiés.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude sur un système SBR/ZrP dit de référence dans lequel le slurry ZrP n'a pas subi de modification de la surface. A cette occasion le mécanisme de dispersion du ZrP non modifié, l'état de dispersion des feuillets dans le SBR et la nature du mélange obtenu sont étudiés.

### **III.1 Etude du modèle SBR/eau**

Dans cette étude préliminaire, l'intérêt s'est porté sur la faisabilité d'un mélangeage SBR/eau. Cette étude est justifiée par le conditionnement du ZrP sous forme de slurry avec une concentration en eau de 80% massique.

#### **III.1.1 Protocole de mélangeage**

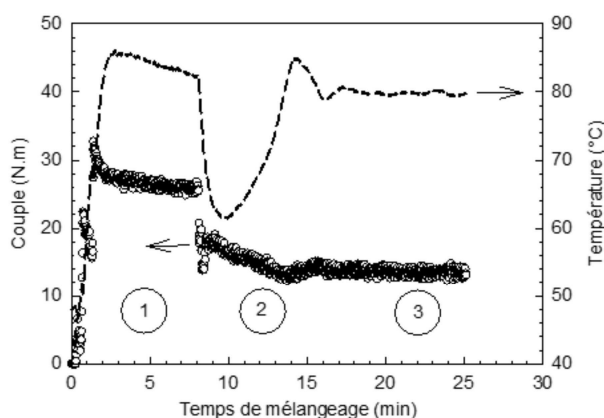
L'étude se fait au moyen du mélangeur interne de type Haake Rheomix. Différents mélanges sont réalisés en faisant varier les paramètres du procédé (vitesse des rotors, temps de mélangeage, taux de remplissage) pour une composition fixe SBR/eau 80/20 dans un premier temps puis en variant la composition (rapport SBR/eau introduit) avec des paramètres de mélangeage fixes. L'ensemble des expériences est résumé dans le tableau 24. Dans tous les cas, on effectue un pré-malaxage du SBR pendant 8 min à 75 trs/min. La température du mélange est maintenue à 80°C. L'eau est ensuite introduite dans la chambre de malaxage.

Vitesse rotation (min <sup>-1</sup> )	Temps de mélangeage (min)	Taux de remplissage (%)	Composition SBR/eau
20	8 + 17	50	80/20
75	8 + 17	50	80/20
20	8 + 25	50	80/20
75	8 + 25	50	80/20
20	8 + 17	70	80/20
75	8 + 17	70	80/20
20	8 + 25	70	80/20
75	8 + 25	70	80/20
20	8 + 25	50	70/30
20	8 + 25	50	90/10

**Tableau 24 : Récapitulatif des paramètres de mélangeage des systèmes SBR/Eau**

### III.1.2 Analyse de l'acte de mélange

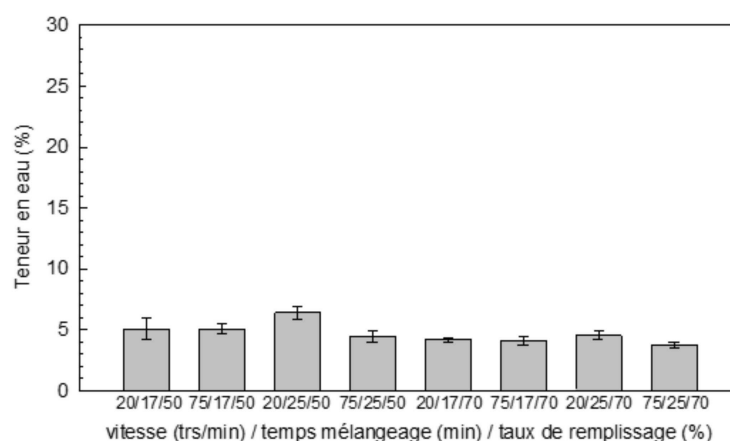
Quel que soient les paramètres de mélangeage ou la composition initiale du mélange SBR/eau, le couple et la température présentent une évolution similaire représentée sur la figure 128 avec trois zones distinctes. La zone 1 correspond au malaxage du SBR avant introduction de l'eau avec une augmentation instantanée du couple et de la température puis stabilisation. La zone 2 est caractérisée par l'introduction de l'eau avec une chute instantanée puis progressive du couple et de la température, l'eau jouant, de part sa faible viscosité, le rôle de lubrifiant. La chute du couple est indépendante des conditions de mise en œuvre. La zone 3 est associée à une stabilisation du couple et de la température à 80°C. Le mélange final est homogène, formé d'un SBR (fig. 128) avec une teneur final en eau de 5% en poids (fig. 129).



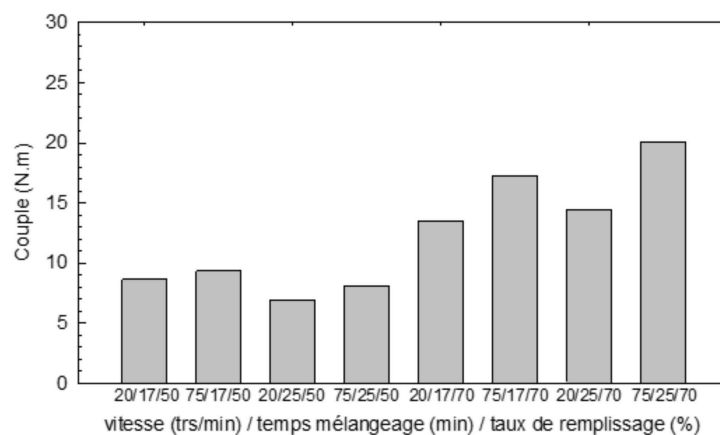
**Figure 128 : Exemple de courbe couple et température en fonction du temps de mélangeage (20 trs/min, 17 min, 70% remplissage). Exemple de l'aspect du mélange à la sortie du mélangeur interne.**

La valeur finale du couple est dépendante du taux de remplissage (quantité de SBR) au premier ordre (fig. 130). Si le couple dépend aussi de la vitesse des rotors et du temps de mélangeage, il est délicat de découpler ces paramètres de l'influence de la teneur en eau sur le couple.

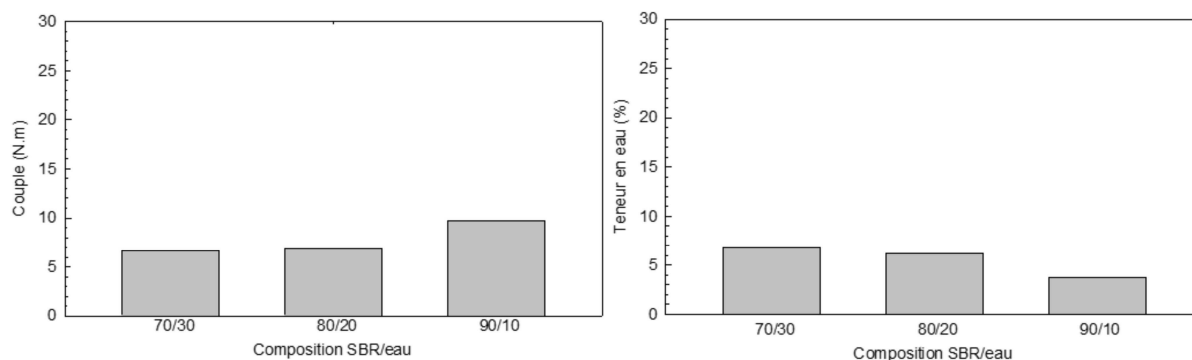
La teneur en eau est faible en comparaison avec les compositions initiales SBR/eau utilisées (fig. 129 et 131) du fait de la faible affinité entre l'eau et le SBR mais également de la fuite d'eau hors de la chambre et de l'évaporation. La cinétique de ces deux phénomènes est beaucoup plus rapide que l'incorporation de l'eau dans le SBR. Le rapport SBR/eau initial n'influence pas la teneur finale en eau dans le SBR.



**Figure 129 : Teneur en eau des mélanges SBR/eau à la sortie du mélangeur interne en fonction de la vitesse des rotors, du temps de mélangeage et du taux de remplissage**



**Figure 130 : Valeurs du couple des mélanges SBR/eau après stabilisation en fonction de la vitesse des rotors, du temps de mélangeage et du taux de remplissage.**



**Figure 131 : Valeurs du couple des mélanges SBR/eau après stabilisation et de la teneur en eau à la sortie du mélangeur interne en fonction de la composition initiale en SBR/eau.**

### III.1.3 Morphologie

De manière générale, les échantillons sont composés d'une phase continue de SBR avec des cavités (gouttes) dispersées dans la matrice (fig. 132). Les cavités ont majoritairement une taille micronique. Une analyse d'image montre que la majorité des gouttes présentent une surface qui se situe entre 3 et 15  $\mu\text{m}^2$  (fig. 133). Les paramètres de mélangeage n'influencent pas de manière significative la distribution des surfaces des gouttes.

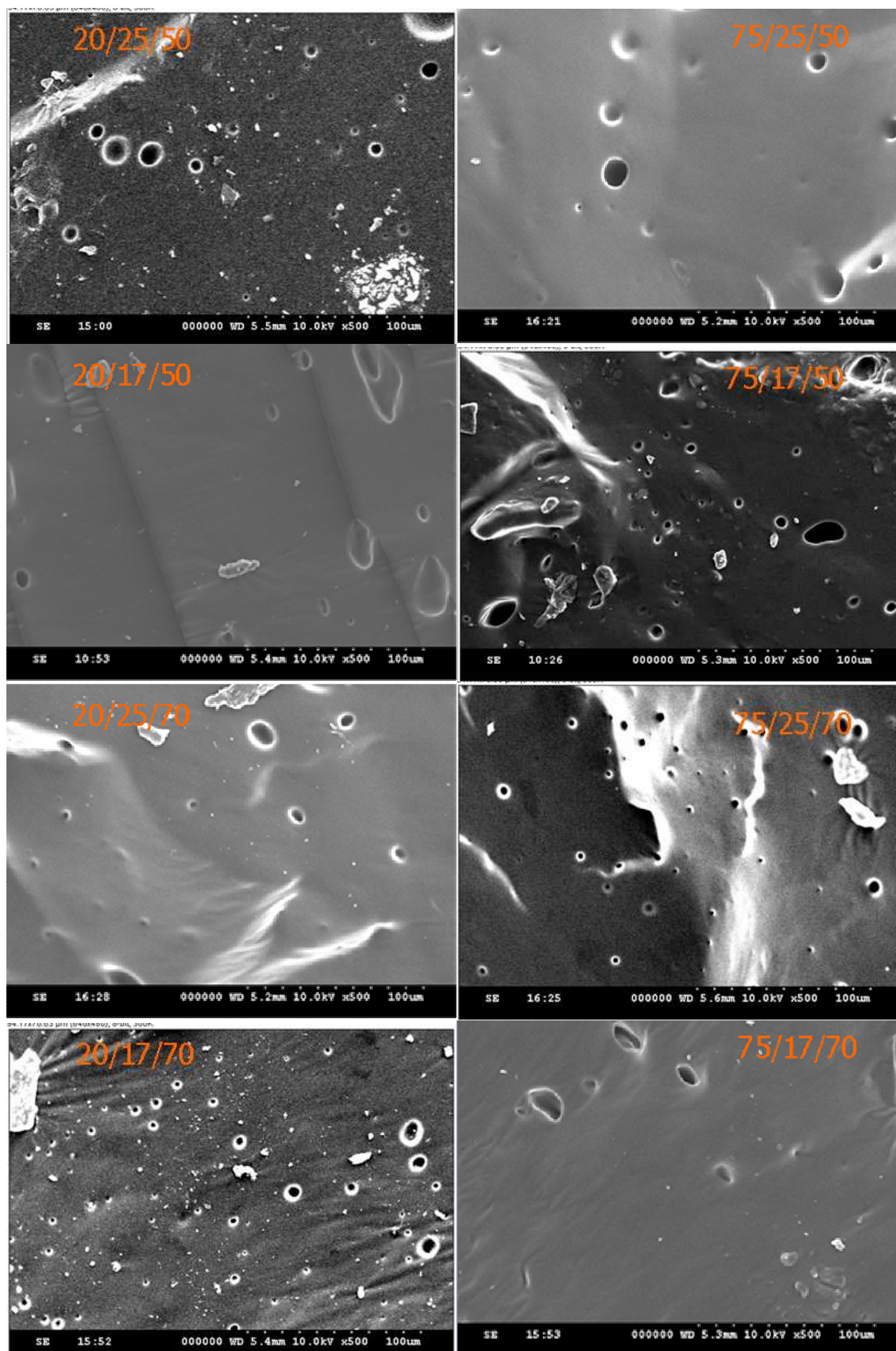
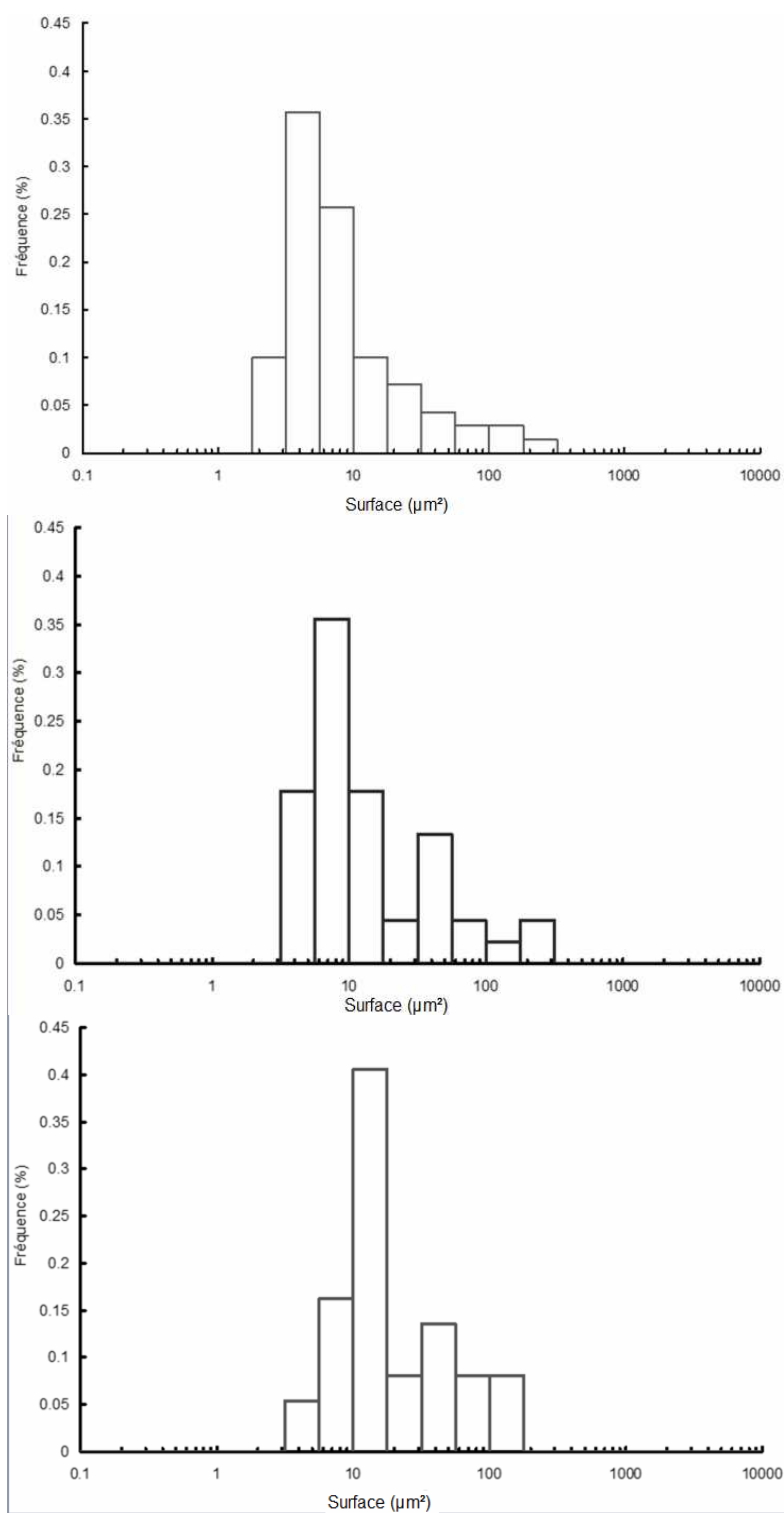


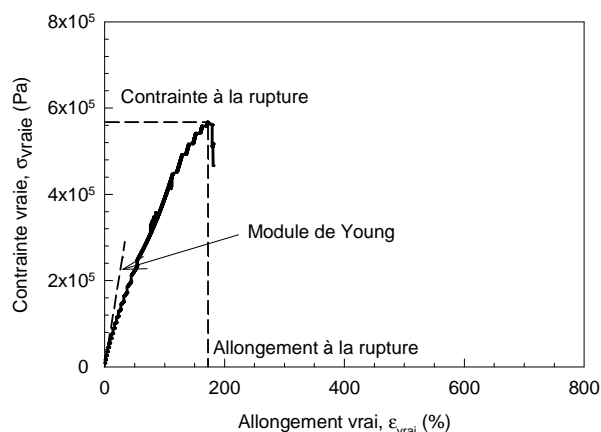
Figure 132 : Exemples d'images MEB des mélanges SBR/eau pour différents paramètres de mélangeage (vitesse rotors/temps/remplissage) 20/25/50, 75/25/50, 20/17/50, 75/17/50, 20/25/70, 75/25/70, 20/17/70, 75/17/70.



**Figure 133 : Distribution des surfaces des cavités pour différents paramètres de mélangeage (vitesse rotors/temps/remplissage) 75/17/50, 20/25/50, 20/17/70.**

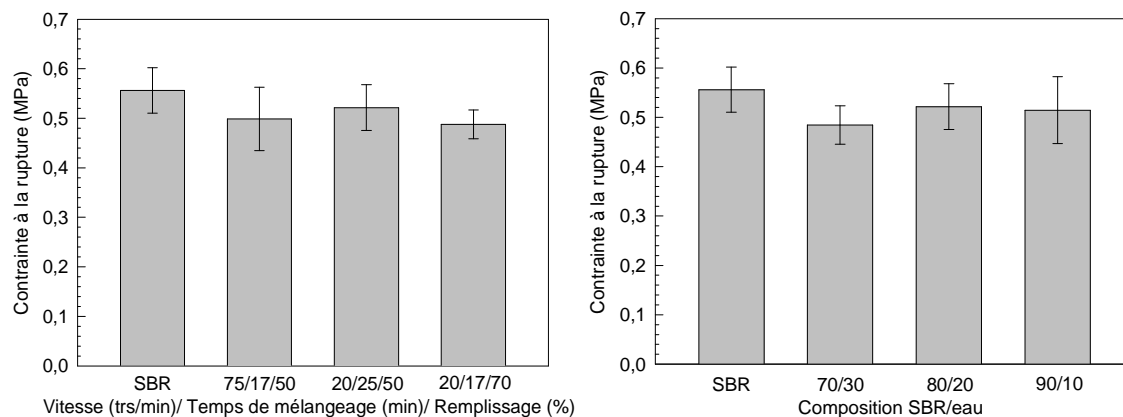
### III.1.4 Propriétés mécaniques en traction

Les mélanges obtenus (non séchés) sont testés en traction uniaxiale. La figure 134 présente une courbe type de la contrainte vraie ( $\sigma_{\text{vraie}}$ ) en fonction de l'allongement vrai ( $\epsilon_{\text{vrai}}$ ).

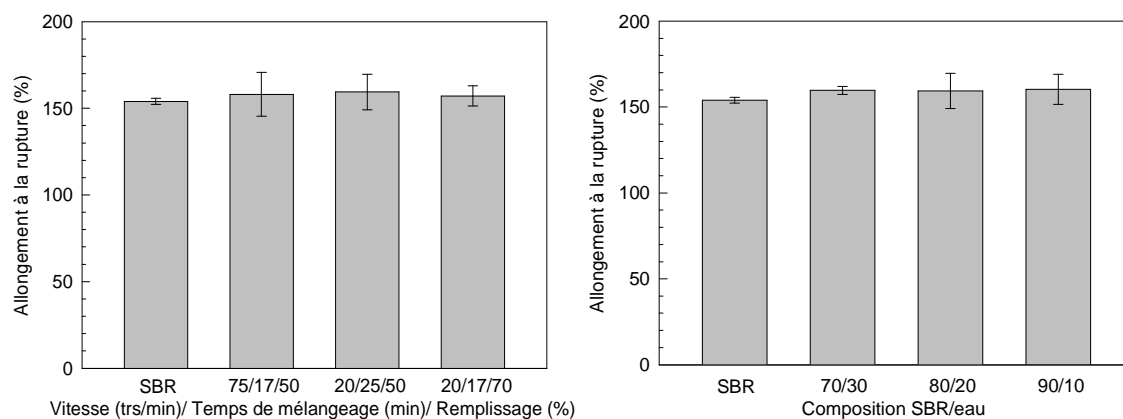


**Figure 134 : Schéma décrivant l'analyse des propriétés mécaniques à partir d'un essai de traction et d'une courbe Contrainte vrai - allongement vrai.**

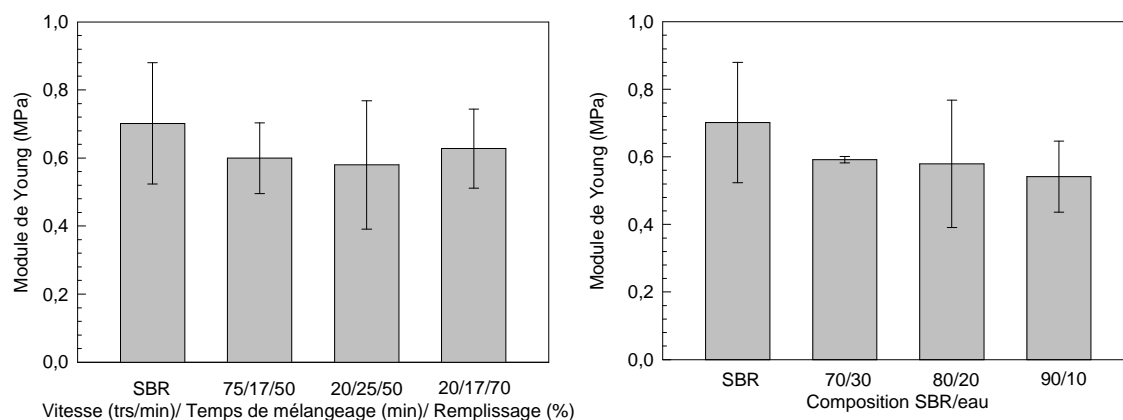
Les figures 135, 136, 137 présentent les valeurs de contrainte à la rupture, d'allongement à la rupture et du module d'Young pour la matrice SBR et pour les échantillons SBR/eau pour différents paramètres de mélangeage et de composition. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques ne varient pas de manière significative entre la matrice SBR et les mélanges SBR/eau quels que soient les paramètres de mélangeage ou les compositions initiales en SBR et eau.



**Figure 135 : Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.**



**Figure 136 : Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.**

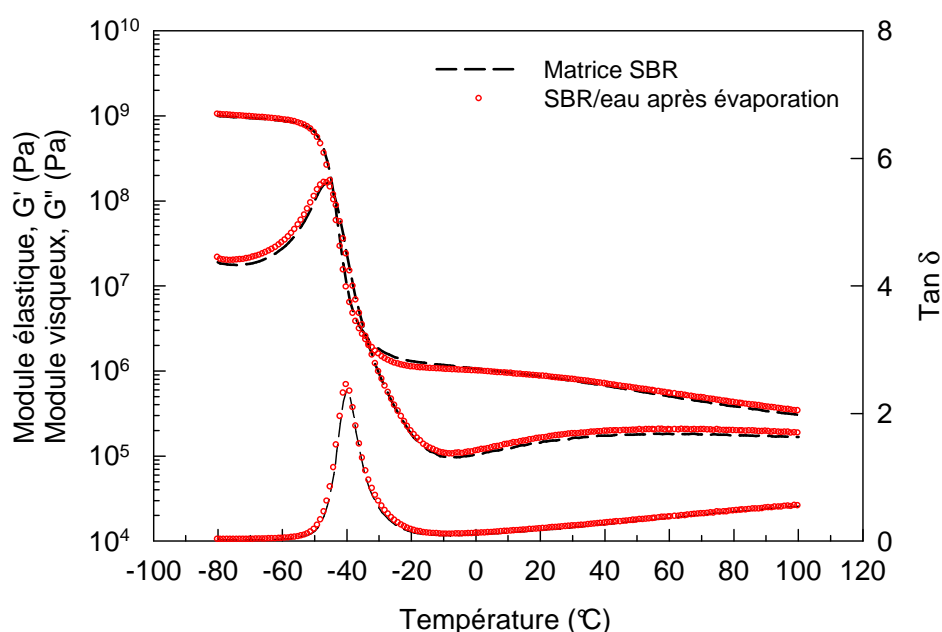


**Figure 137 : Valeurs du module de Young en fonction des paramètres de mélangeage et de composition initiale SBR/eau.**



Pour vérifier que la matrice garde bien ses propriétés intactes, un échantillon d'un mélange SBR/eau est placé à l'étuve à 100°C pendant 24 h pour éliminer toute présence d'eau. Les propriétés viscoélastiques de l'échantillon sont ensuite mesurées par analyse thermomécanique dynamique en torsion rectangulaire et sont comparées à la matrice SBR.

La figure 138 présente les modules élastiques, visqueux et le facteur de perte de la matrice SBR et de l'échantillon SBR/eau après passage à l'étuve. D'après les mesures, aucune différence significative n'est relevée entre les deux systèmes. On en déduit que l'introduction d'une phase aqueuse dans la matrice SBR n'affecte pas de manière significative les propriétés initiales de la matrice. De plus, l'élimination de cette phase aqueuse est envisageable par simple élévation de la température et les propriétés de la matrice SBR sont récupérées.



**Figure 138 : Spectres du module élastique, visqueux et du facteur de perte d'un échantillon SBR/eau après élimination de l'eau en fonction de la température.**

### III.1.5 Conclusion

L'étude préliminaire sur un système modèle SBR/eau a permis de mettre en avant les difficultés liées au mélangeage entre une matrice SBR et une phase aqueuse qui présentent des caractères peu compatibles tant au niveau des affinités physico-chimiques que rhéologiques. Parmi les difficultés, on peut noter en particulier les phénomènes de fuite et les pertes par évaporation. De plus, il est observé durant le mélangeage, un effet lubrifiant en paroi du mélangeur. Ce phénomène de lubrification se manifeste par une chute instantanée du couple avant une stabilisation. Le mélange final présente une teneur en eau de 5%, faible par

rapport aux compositions initiales du système, qui traduit un phénomène de saturation du SBR en eau. La valeur du couple est fonction de la quantité de SBR introduit. L'influence de la vitesse des rotors et la durée du mélangeage sont difficiles à appréhender en raison de la présence d'eau.

La microscopie électronique en balayage montre des morphologies composées d'une phase continue de SBR contenant une phase dispersée de cavités ou de gouttes dont l'aire est principalement comprise entre 3 et 15  $\mu\text{m}^2$ . Les paramètres de mélangeage ne semblent pas influencer de manière significative la distribution des tailles des gouttes.

La caractérisation des propriétés mécaniques montre également peu de différence entre la matrice SBR et les mélanges SBR/eau suivant les critères de contrainte, de déformation à la rupture et de module d'Young. Enfin, la présence de la phase aqueuse est réversible puisque son élimination est envisageable par simple élévation de la température et les propriétés intrinsèques de la matrice SBR sont retrouvées.

## III.2 Elaboration d'un matériau SBR/ZrP sans traitement en mélangeur interne

Dans cette partie, on s'intéresse au mélangeage d'un système SBR/ZrP où le slurry ZrP n'a pas subi de traitement de surface (sans échange des protons  $H^+$  par un autre cation). Du fait de la spécificité du conditionnement du ZrP, on étudiera la faisabilité de ces mélangeages et leur comportement rhéologique spécifique. Dans une seconde étape, on caractérisera les composites obtenus pour identifier les paramètres sur lesquels on peut jouer.

### III.2.1 Protocole de mélange

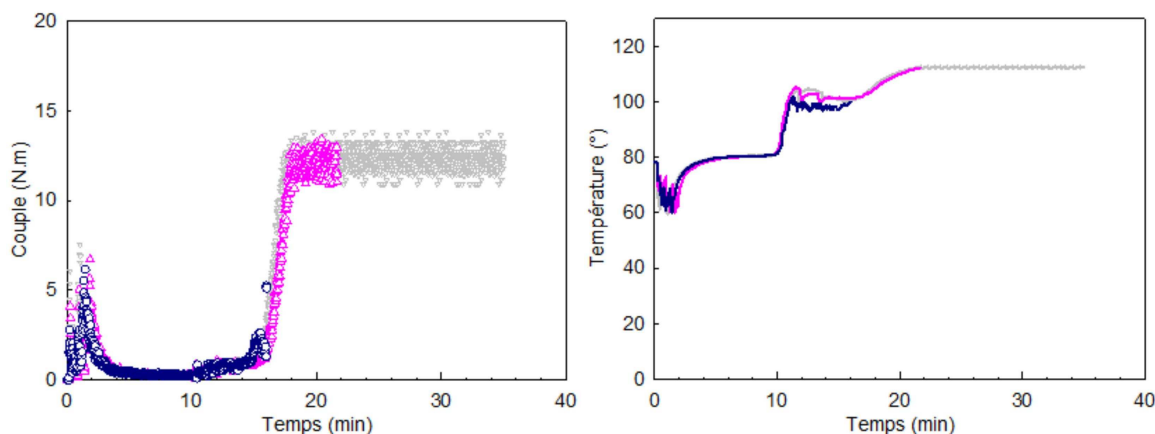
Le chapitre précédent a montré que l'étape du mélangeage lié à l'utilisation du ZrP demandait des précautions particulières relatives aux risques de fuite de la phase aqueuse qui peut entraîner une perte importante du ZrP. De ce fait, on prépare des mélanges SBR/ZrP avec une composition initiale 65/35 qui permet d'obtenir une concentration théorique en ZrP de 9% massique dans le mélange final. On introduit de manière simultanée les deux composés afin de limiter la perte du slurry de viscosité très inférieure au SBR. La vitesse des rotors est fixée à 20 trs/min ( $11\text{ s}^{-1}$ ). Le taux de remplissage est fixé à 70% du volume de la chambre en considérant à la fois le volume du SBR et celui du slurry. Le système est maintenu à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10 min puis on augmente la température de la cuve à  $110^\circ\text{C}$  pour éliminer l'eau par évaporation à travers l'orifice d'introduction des constituants. On prépare ainsi plusieurs échantillons avec un temps de mélangeage de 10 min à  $80^\circ\text{C}$  et une durée de mélangeage à  $110^\circ\text{C}$  de 6, 10, 25, 60 et 180 min. L'ensemble des échantillons est résumé dans le tableau 25.

Références échantillons	Temps de mélangeage (min)	Remplissage initial (%)	Vitesse rotation ( $\text{min}^{-1}$ )	Teneur mesurée en ZrP (%)	Fraction volumique ZrP
SBR/sZrP06	6	70	20	6.7	0.025
SBR/sZrP10	10	70	20	6.7	0.025
SBR/sZrP25	25	70	20	7.1	0.026
SBR/sZrP60	60	70	20	6.3	0.023
SBR/sZrP180	180	70	20	7.5	0.028

**Tableau 25 : Récapitulatif des mélanges SBR/sZrP et des conditions de mélangeage réalisés dans cette étude**

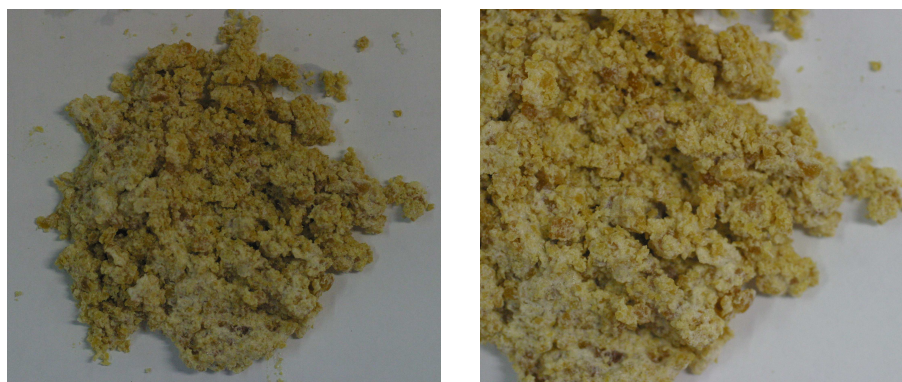
### III.2.2 Analyse de l'acte de mélangeage

Le mélangeage entre la matrice SBR et le ZrP sous forme slurry dans le mélangeur interne se fait selon un processus singulier. La figure 139 présente l'évolution du couple et de la température du mélange en fonction du temps.



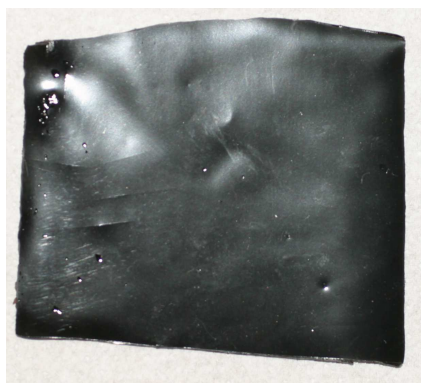
**Figure 139 : Exemples de courbe représentant le couple et la température en fonction du temps de mélangeage (6, 10, 25 min).**

On observe un pic du couple au début du mélangeage (introduction des constituants). Ensuite le mélangeage se poursuit à 80°C avec coexistence de la phase SBR et la phase slurry ZrP (avant 10 min). Durant cette période, on observe une absence du couple et le système subit peu de contrainte de cisaillement, du fait de la présence de la phase aqueuse. Si on démonte la cuve du mélangeur interne, on observe que le mélange se présente sous la forme d'une poudre humide (fig. 140). Lorsque la poudre humide est étuvée à 50°C pendant 15h puis pressée à 100°C pendant 45 min, on constate la présence de zones blanchâtre de ZrP, visibles à l'œil nu exhibant un piètre état de dispersion du ZrP dans le SBR.



**Figure 140 : Photos des mélanges SBR/sZrP avant évaporation de la phase aqueuse. Obtention d'une poudre humide.**

Si le mélange se poursuit avec l'élimination de l'eau à 110°C, on observe l'augmentation du couple (présence de contraintes de cisaillement - fig. 139). Pour chaque intervalle de temps (6, 10, 25, 60 et 180 min), on obtient différents échantillons répertoriés dans le tableau 25. En fin de mélange, l'ensemble des composés se présente sous la forme d'un composite massif, opaque et homogène comme le montre la figure 141.

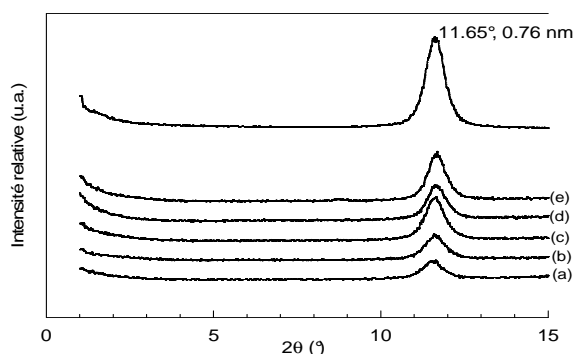


**Figure 141 : Photo de mélange SBR/sZrP lorsque la phase aqueuse est éliminée**

Les mesures du taux de ZrP dans les mélanges par calcination donnent une concentration de ZrP aux alentours de 7% massique, il y a donc une perte du ZrP durant le mélangeage en raison de son conditionnement aqueux.

### III.2.3 Espace interfoliaire du ZrP dans le mélange

La figure 142 présente le spectre DRX des différents échantillons SBR/sZrP obtenus. Le spectre du slurry ZrP est également représenté.



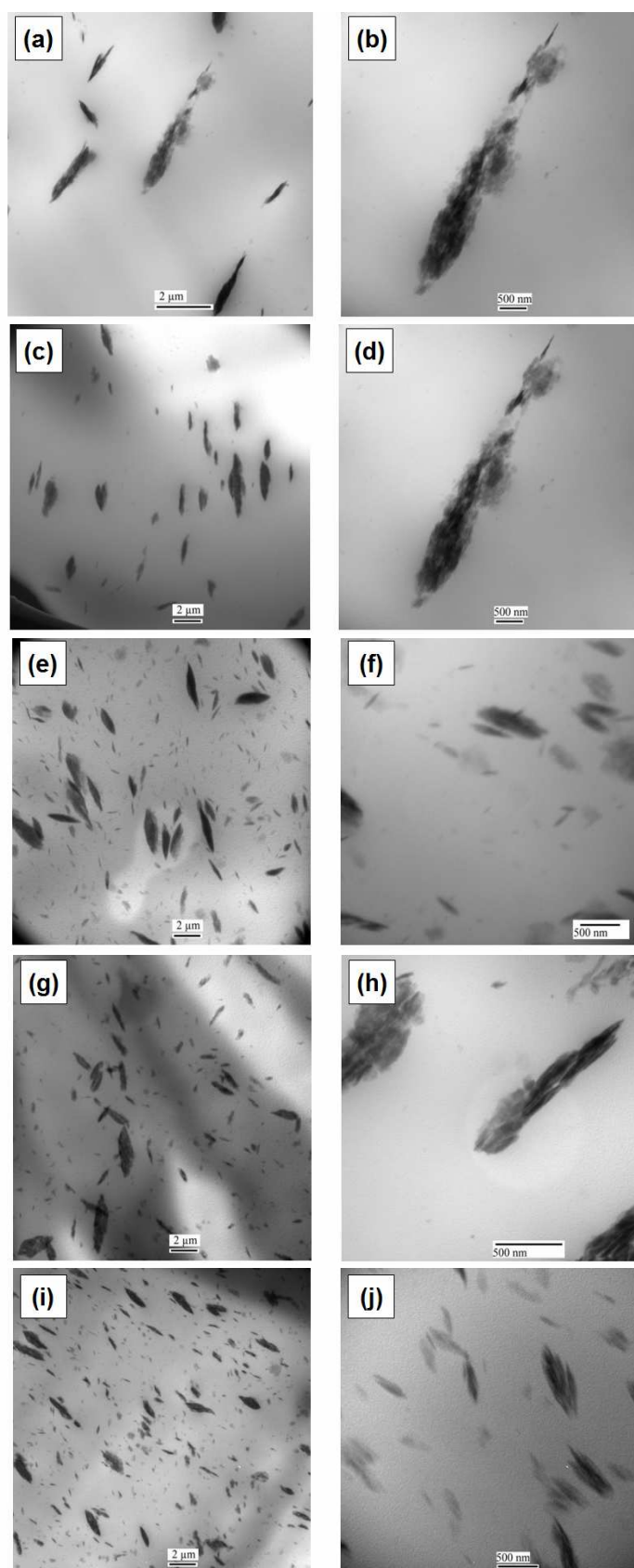
**Figure 142 : Spectres DRX des mélanges SBR/sZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min**

Pour tous les mélanges obtenus et quelle que soit la durée de mélange considérée, le pic caractéristique de la distance interfoliaire originelle du ZrP est présent à 0.76 nm (11.65°),

il n'y a pas de variation de l'espace interfoliaire, les chaînes du SBR n'ont pas pénétré l'espace entre les feuillets.

### III.2.4 Morphologie

Les clichés MET sont représentés sur la figure 143 à deux échelles différentes (faible grandissement et fort grandissement). La morphologie montre la matrice SBR (en zone clair) dans laquelle on observe des agglomérats (macrotactoides) de ZrP de taille plus ou moins importante (zone sombre). Les macrotactoides ont une épaisseur de l'ordre de 500 nm et contiennent plusieurs centaines de feuillets. A la périphérie de ces macrotactoides, on retrouve des fragments de ZrP de taille inférieure au micron (nanotactoides). La nature des morphologies observées suggèrent que les nanotactoides se sont détachées sous les contraintes de cisaillement générées par la matrice durant le procédé. Au fur à mesure que la durée de mélangeage augmente, la taille des macrotactoides diminue tandis que le nombre de nanotactoides augmente ce qui laisse penser à un phénomène d'érosion. Au final, l'analyse en microscopie a permis de différencier les différents échantillons considérés, l'échantillon SBR/sZrP180 présentant un meilleur état de dispersion que l'échantillon SBR/sZrP06. Cette distinction n'a pu être réalisée avec la DRX. Les observations en microscopie attestent bien de l'absence d'intercalation et d'exfoliation des feuillets et corroborent les conclusions émises avec la DRX.



**Figure 143 :** Image MET des échantillons SBR/sZrP pour différents temps de mélange (a) et (b) 6 min, (c) et (d) 10 min, (e) et (f) 25 min, (g) et (h) 60 min et (i) et (j) 180 min.

### III.2.4 Distribution des tailles des particules de ZrP

L'analyse d'image à partir des clichés MET (images avec grossissement  $\times 5000$ ) permet d'estimer la distribution de tailles des particules de ZrP en fonction du temps de mélangeage. Pour chaque échantillon, on utilise plusieurs clichés pour obtenir une population de particules suffisamment importante ( $> 100$  fragments). La longueur  $L$ , l'épaisseur  $R$  et le facteur de forme  $\alpha$  pour chaque fragment de ZrP sont mesurés manuellement. Le tableau 26 décrit, pour chaque échantillon, la valeur moyenne, maximale et minimale pour chaque paramètre. Les figures 144, 145, 146 présentent la courbe de distribution de la longueur, de l'épaisseur et du facteur de forme pour chaque temps de mélangeage.

Temps (min)		6	10	25	60	180
R ( $\mu\text{m}$ )	max	2.22	4.20	1.63	2.65	1.43
	min	0.111	0.03	0.026	0.034	0.028
	moyen	0.379	0.401	0.309	0.286	0.186
L ( $\mu\text{m}$ )	max	10	5.7	5.18	3.59	2.94
	min	0.556	0.100	0.071	0.069	0.071
	moyen	1.84	1.36	0.65	0.708	0.430
$\alpha$	max	22	9.6	8.27	6.75	6.16
	min	1.25	1.04	1.11	1.09	1.01
	moyen	5.39	3.37	2.98	2.56	2.38

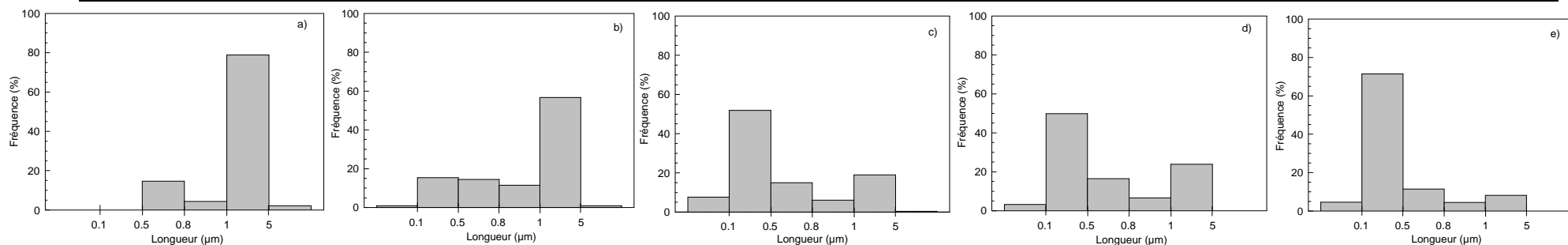
**Tableau 26 : Récapitulatif des dimensions (longueur  $L$  et épaisseur  $R$ ) et du facteur de forme  $\alpha$  des particules de ZrP en fonction du temps de mélangeage mesurés par analyse d'image MET**

La réduction de la longueur des particules de ZrP est évidente. Jusqu'à 10 min de mélangeage, on retrouve une large majorité de particules avec une longueur comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  tandis que la longueur de particule majoritaire se stabilise entre 0.1 et 0.5  $\mu\text{m}$  pour des temps de mélangeage entre 25 et 60 min. Cette population augmente ensuite pour atteindre un maximum à 180 min de mélangeage. L'évolution des différentes longueurs en fonction du temps de mélangeage est représenté sur la figure 147a. Elle met bien en avant la chute brutale du nombre de particules possédant une longueur micronique au profit du nombre de particules présentant une longueur comprise entre 0.1 et 0.5. La limite haute est supérieure à la longueur théorique des feuillets unitaires du ZrP (0.15-0.20  $\mu\text{m}$ ) tandis que la présence d'une population de particules avec une longueur inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$  révèle un processus de rupture des feuillets durant le mélange.

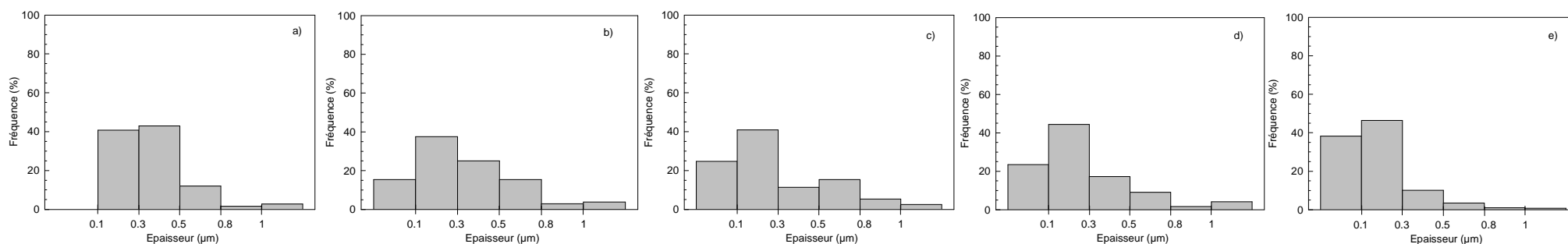


L'épaisseur des particules évolue de manière différente (fig. 147b). Les particules voient rapidement leur épaisseur diminuer, dès 6 min de mélangeage, une majorité d'entre elles atteignent une épaisseur comprise entre 0.1 et 0.3  $\mu\text{m}$ . Cette population se stabilise ensuite jusqu'à 180 min de mélangeage traduisant la difficulté d'obtenir des particules d'épaisseur inférieure. Une population de particules avec une épaisseur inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$  traduit néanmoins la présence des petites particules de ZrP arrachées. Si on considère que l'épaisseur théorique d'un feuillet de ZrP est de 0.63 nm et que l'espace interfoliaire est de 0.76 nm, on peut estimer que les particules de ZrP avec une épaisseur comprise entre 0.1 et 0.3  $\mu\text{m}$  contiennent entre 70 et 220 feuillets.

L'évolution du facteur de forme des particules de ZrP est intéressante à analyser (fig.147c). De manière surprenante, une forte population de particules présente un facteur de forme supérieur à 5 mais cette population chute brutalement pour donner un facteur de forme majoritairement compris entre 2 et 3. Cette tendance traduit la diminution de l'épaisseur des particules qui est privilégiée en raison de l'anisotropie de structure des particules de ZrP. Lorsque le mélangeage continue, la réduction de l'épaisseur devient difficile alors que les particules voient leur longueur chuter et le facteur de forme diminuer. Ce processus traduit la détérioration des feuillets. La dimension des particules de ZrP mesurées montre l'écart entre l'état de dispersion pour un ZrP non modifié et l'objectif d'exfoliation de feuillets que l'on souhaite atteindre.

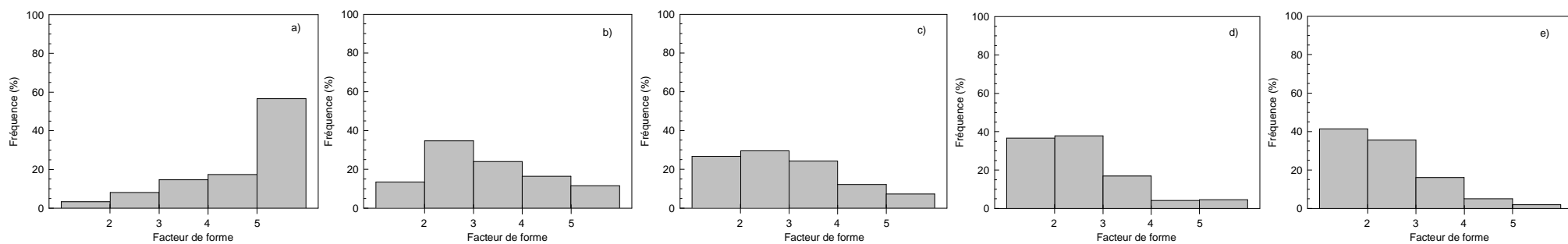


**Figure 144 : Courbe de distribution des longueurs des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min.**



**Figure 145 : Courbe de distribution des épaisseurs des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180**

**min.**



**Figure 146 : Courbe de distribution des facteurs de forme des particules de ZrP à différents temps de mélangeage (a) 6 min, (b) 10 min, (c) 25 min, (d) 60 min et (e) 180 min.**

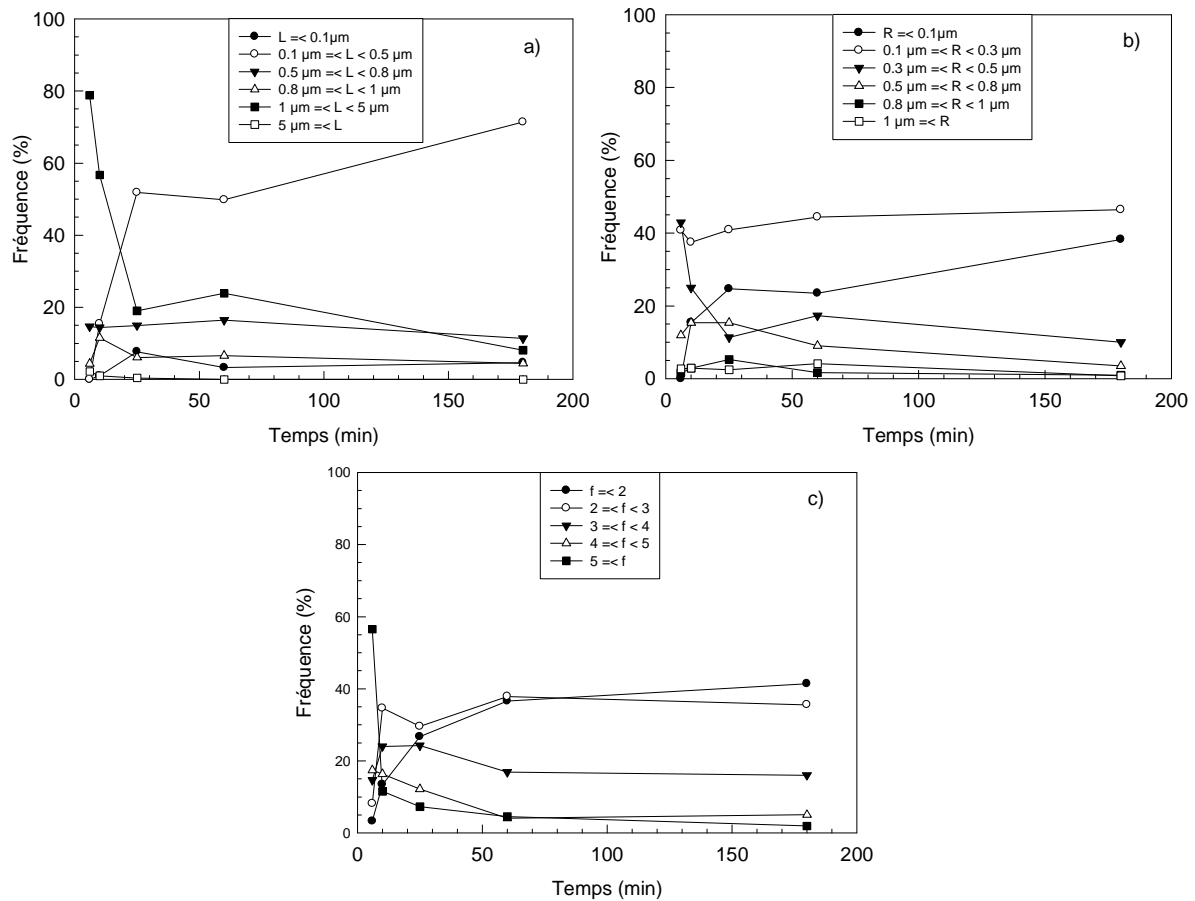


Figure 147 : Evolution des populations de particules de ZrP à travers (a) les longueurs, (b) les épaisseurs et (c) les facteurs de forme en fonction du temps de mélangeage.

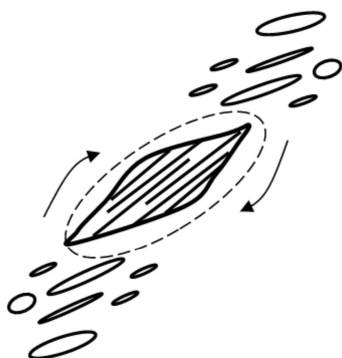
### III.2.5 Cinétique d'érosion

Plusieurs auteurs [Rwei'90, Rwei'91, Rwei'92, Sobhanie'99, Seyvet'00, Seyvet'01 et Olalla'10] ont étudié les mécanismes de dispersion des agglomérats de charges minérales dans des matrices polymères. Deux types de mécanismes sont généralement cités : le phénomène d'érosion et le phénomène de rupture d'agglomérat. Ils diffèrent par l'intensité des contraintes développées par la matrice. Ainsi si les contraintes sont faibles et insuffisantes pour rompre l'agglomérat il n'y a qu'érosion superficielle. En revanche, si les contraintes générées sont suffisamment importantes, elles permettent de rompre les agglomérats en particules de taille inférieure. Le mécanisme de rupture d'agglomérat est instantané, par contre l'érosion est un phénomène cinétique qui peut suivre différents types de lois [Rwei'91] :

$$R(t^*) = R_0 \cdot (1 - k_1 \cdot t^*) \quad (\text{éq. 59})$$

$$R(t^*) = R_0 \cdot e^{-k_2 \cdot t^*} \quad (\text{éq. 60})$$

Où  $R(t^*)$  représente le rayon de l'agglomérat en fonction du temps de mélangeage adimensionné,  $t^*$  représente le temps de mélangeage adimensionné et est égale au produit  $(t \cdot \dot{\gamma})$ .  $R_0$  représente le rayon à  $t^*=0$  et  $k_1$ ,  $k_2$  correspondent aux constantes de vitesse et sont reliées à la contrainte appliquée et à l'énergie de cohésion des particules élémentaires qui forment l'agglomérat. Dans le cas présent, l'évolution de l'état de dispersion et de la taille des tactoïdes du ZrP sur les différents clichés évoquent un phénomène d'érosion (fig. 148).



**Figure 148 : Schéma décrivant le processus d'érosion des particules de ZrP sous l'effet de faibles forces hydrodynamiques générées durant le procédé de mélangeage.**

Un rapide calcul à partir de la viscosité et du gradient de vitesse permet d'évaluer la contrainte de cisaillement mise en jeu par la matrice:

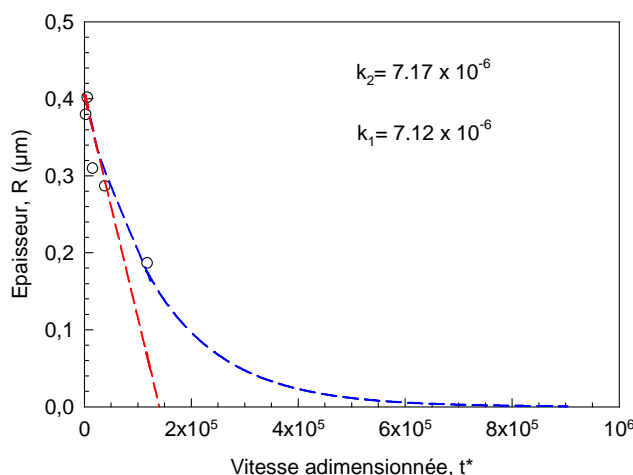
$$\tau_{\text{matrice}} \approx 230 \text{ kPa}$$

On peut suggérer que la contrainte générée est inférieure à la fois à la contrainte susceptible d'amorcer la rupture de l'agglomérat et à celle associée à une éventuelle exfoliation. On peut établir une hiérarchie correspondant aux différents mécanismes

$$\tau_{\text{érosion}} < \tau_{\text{matrice}} < \tau_{\text{rup. aggl.}} < \tau_{\text{exfoliation}}$$

A partir des clichés obtenus en microscopie, on étudie la cinétique d'érosion des particules de ZrP par une mesure statistique. Du fait de l'anisotropie des particules de ZrP, on s'intéresse qu'au phénomène d'érosion de l'épaisseur de la particule. La figure 149 présente l'épaisseur moyenne en fonction du temps adimensionné. Elle est comparée aux modèles associés aux équations 59 et 60. On note que le modèle exponentiel permet de décrire convenablement la cinétique d'érosion de l'épaisseur moyenne des particules de ZrP. Il est intéressant de remarquer que pour les temps adimensionnels courts (inférieur à 30000), le modèle linéaire est également approprié comme le suggèrent Rwei et al. [Rwei'91] mais diverge assez rapidement pour les temps adimensionnels longs. Les constantes de vitesse  $k_1$  et

$k_2$  adimensionnées ont respectivement pour valeur  $7.12 \cdot 10^6$  et  $7.17 \cdot 10^6$ . Si on considère que le feuillet unitaire de ZrP présente une épaisseur de 0.63 nm, pour un gradient de cisaillement estimé à  $11 \text{ s}^{-1}$ , l'obtention de l'exfoliation par érosion prendrait plus de 1200 minutes soit 20 heures. De ce fait, l'obtention de nanocomposite SBR/ZrP sans traitement du ZrP n'est pas envisageable.



**Figure 149 : Comparaison entre la variation de l'épaisseur moyenne des particules de ZrP en fonction du temps adimensionné et les modèles linéaire et exponentiel.**

### III.2.6 Comportement thermomécanique en régime dynamique

Les figures 150, 151 et 152 présentent respectivement les comportements du module  $G'$ , du module  $G''$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température. Seuls les échantillons obtenus à 6, 25 et 180 min sont représentés. On observe un renforcement par le ZrP, maximal sur le plateau caoutchoutique à  $-20^\circ\text{C}$ . Quelle que soit la durée de l'étape de mélangeage après évaporation de la phase aqueuse, l'effet de renforcement reste identique. L'ensemble des échantillons possède une fraction volumique de ZrP proche (entre 0.023 et 0.028). L'effet de renforcement est attribué à la fraction volumique du ZrP dans le mélange.

Si on s'intéresse au facteur de perte  $\tan \delta$ , les courbes montrent que le maximum de  $\tan \delta$  est influencé par la présence du ZrP qui provoque à la fois une diminution de l'amplitude du maximum de  $\tan \delta$  et un déplacement de ce maximum vers les hautes températures. Le maximum de  $\tan \delta$  des mélanges SBR/sZrP sont identiques car tous les mélanges présentent une même fraction volumique de ZrP.

Le déplacement du maximum de  $\tan \delta$  vers les hautes températures pour les mélanges SBR/sZrP par rapport à la matrice est aussi identique quel que soit le mélange considéré. Ce

phénomène est également observé sur le module  $G''$ . L'utilisation de  $G''$  est préférable car elle évite les artefacts de concentration sur  $\tan \delta$  du fait de la variation de  $G'$ .

Ce déplacement vers les hautes températures sur  $G''$  est la conséquence de la création d'interface SBR/ZrP lié à l'augmentation de la dispersion. Ce déplacement (+2°C) est identique pour l'ensemble des échantillons bien que les observations en MET montre une variation de l'état de dispersion du ZrP. La création d'interface SBR/ZrP n'est donc pas suffisante pour influencer le décalage.

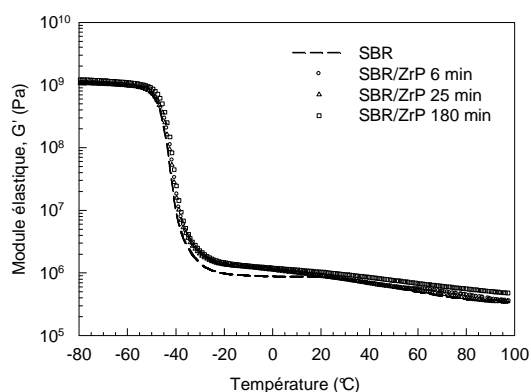


Figure 150 : Spectres du module élastique pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.

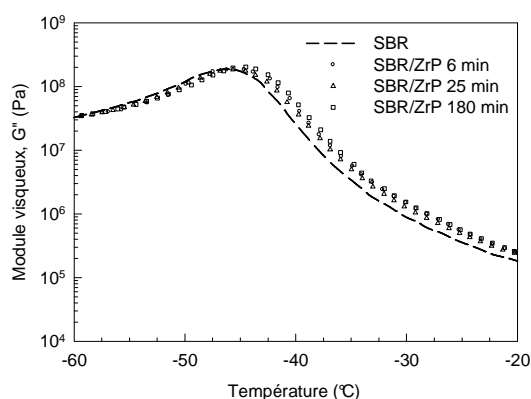


Figure 151 : Spectres du module de perte pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.

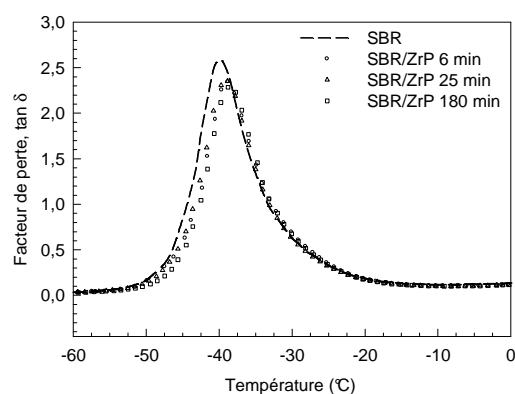


Figure 152 : Spectres du facteur de perte pour les mélanges SBR/sZrP (6 min, 25 min, 180 min) en fonction de la température.

### III.3 Elaboration de mélanges en micro-compounder bi-vis

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'en réalisant des mélanges SBR/ZrP sans modification du slurry au mélangeur interne, nous obtenions des systèmes dans lesquels l'espace interfoliaire des feuillets ZrP n'était pas modifié. L'analyse des morphologies révélait que dans les conditions de mélange considérés, un mécanisme d'érosion des tactoïdes prenait place avec une cinétique assez lente. Non seulement, le phénomène ne permettait pas d'obtenir des feuillets ZrP exfoliés mais la réduction des tactoïdes était limitée avec une diminution du facteur de forme liée à une détérioration de la dimension latérale du feuillet ZrP. Dans cette partie, nous présentons ces mêmes mélanges SBR/ZrP élaborés au moyen du micro-compounder bi-vis.

#### III.3.1 Protocole de mélange

En raison de la taille de la trémie d'alimentation du micro-compounder, l'introduction du SBR et du slurry ZrP n'est pas aisée. Pour y remédier, un mélange SBR/ZrP de composition 65/35 est pré-mélangé au mélangeur interne jusqu'à obtention de la poudre humide évoquée précédemment (partie III.2.2). Ce mélange humide est ensuite introduit dans le micro-compounder. Deux échantillons sont obtenus, l'un en mode recirculation et l'autre en mode extrusion avec filière. Le mélangeage se fait initialement à 80°C pendant 15 min puis le mélange est porté à 100°C pour éliminer l'eau du système par évaporation pendant 10 min. La vitesse des vis est fixée à 80 trs/min (46 s<sup>-1</sup>). L'étude des temps de séjours (partie II.2.4) donne les résultats du tableau 27.

Références échantillons	Mode de fonctionnement	Vitesse rotation (min <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Temps de séjour dans la zone des vis (min)
SBR_sZrPrec	Recirculation	80	80 puis 100	8 + 6
SBR_sZrPext	Extrusion/filière	80	80 puis 100	15 + 10

**Tableau 27 : Récapitulatif des paramètres des mélanges SBR/sZrP obtenus avec le micro-compounder bi-vis.**

Dans le cas du fonctionnement en recirculation, l'observation du couple en fonction du temps montre que malgré la présence de la phase aqueuse, une valeur significative du couple est visible à 80°C (fig. 153). Ce résultat se démarque de celui observé en mélangeur interne.

Le confinement de la matière et la géométrie des vis du micro-compounder expliquent la présence du couple et le mélangeage efficace. A 100°C, la phase aqueuse est éliminée et ceci coïncide avec une augmentation du couple malgré la réduction de volume du mélange lié à l'évaporation de l'eau. Au final, l'échantillon se présente sous la forme d'un mélange massif et opaque similaire à ceux obtenus en mélangeur interne.

Pour le cas de l'échantillon obtenu par extrusion, le mélange est réintroduit dans la trémie lorsqu'il sort de la filière. Un couple est observé, que ce soit en présence de la phase aqueuse ou après évaporation de l'eau. L'échantillon obtenu ne diffère pas visuellement de l'échantillon obtenu en recirculation. La mesure du taux de cendre par calcination indique des taux de ZrP de 7.1% et de 6.6% respectivement.

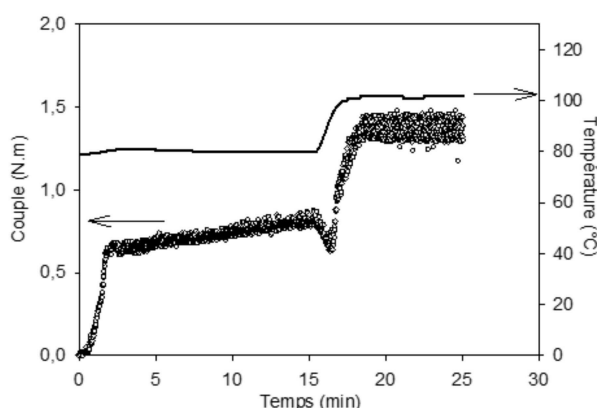
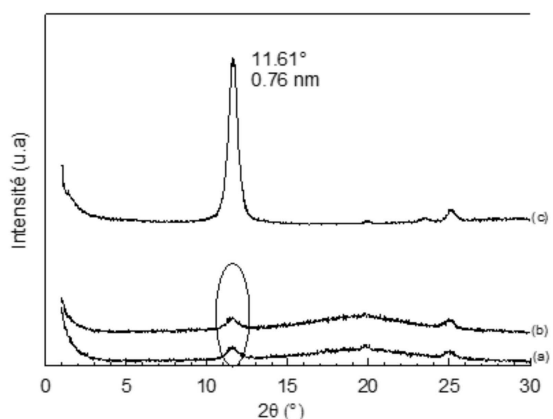


Figure 153 : Evolution du couple et de la température en fonction du temps de mélangeage en mode recirculation pour le système SBR/sZrP.

### III.3.2 Résultats

Les spectres DRX sont représentés sur la figure 154. Celui du slurry ZrP est également indiqué. On observe que les spectres associés aux échantillons obtenus en micro-compounder présentent le même pic de diffraction que celui du slurry ZrP. Malgré la relative efficacité liée à un couple en présence d'eau ou après élimination de la phase aqueuse, les résultats montrent que l'espace interfoliaire est resté intact (0.76 nm).





**Figure 154 : Spectres DRX du slurry ZrP (a) et des mélanges obtenus en mode re-circulation (b) et en mode extrusion (c).**

Les morphologies des mélanges SBR/ZrP obtenus avec le micro-compounder bi-vis sont représentées sur les figures 155 et 156. De manière générale et comme pour les échantillons obtenus en mélangeur interne, l'intercalation et l'exfoliation ne sont pas présentes. Le procédé ne peut jouer un rôle dans la séparation des feuillets que si une étape de traitement chimique est réalisée. La distribution de taille des particules ne semble pas être influencée par le mode de fonctionnement. Si l'on compare avec la morphologie des mélanges SBR/ZrP obtenus avec le mélangeur interne, on note une distribution des particules plus homogène dans le cas des échantillons obtenus en micro-compounder. Les tactoïdes présentent une distribution de taille uniforme. La forme et la distribution de taille des tactoïdes suggèrent plutôt un phénomène de rupture d'agglomérat. La contrainte de cisaillement générée est par la viscosité et la valeur du gradient de cisaillement est évaluée à 364 kPa. Cette valeur de la contrainte dans les conditions de mélangeage en micro-compounder est supérieure à celle estimée au mélangeur interne.

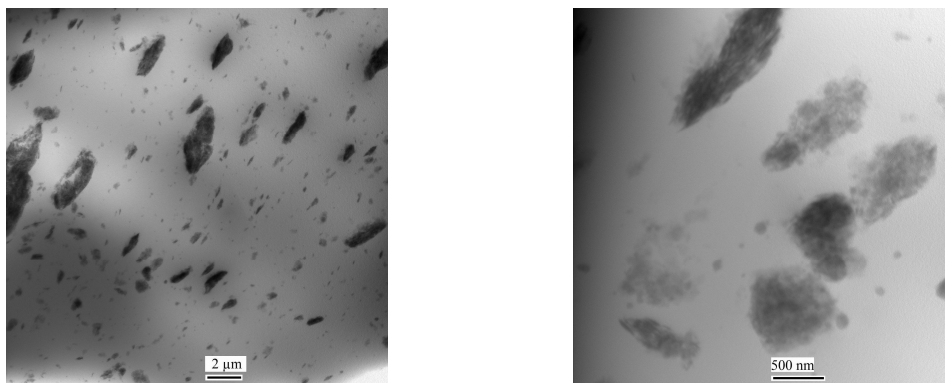


Figure 155 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en micro-compounder bi-vis en recirculation.

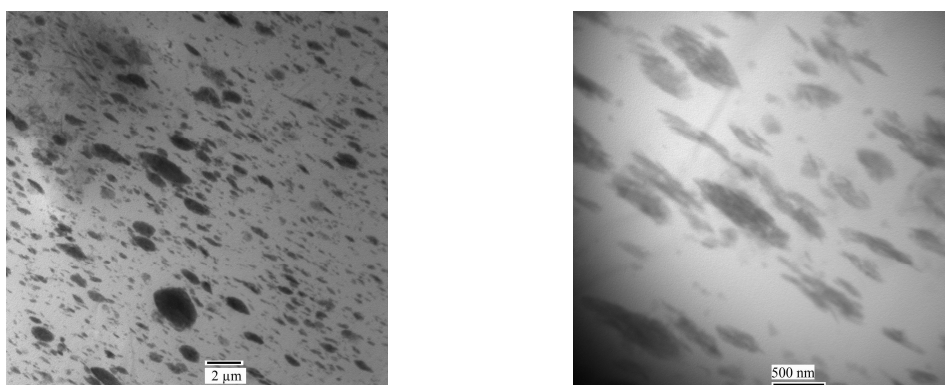


Figure 156 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en micro-compounder bi-vis en extrusion.

Pour vérifier ce phénomène, un mélange supplémentaire est réalisé au mélangeur interne avec une vitesse des rotors à 80 trs/min ( $45 \text{ s}^{-1}$ ) pour reproduire une contrainte de cisaillement proche de celle obtenue en micro-compounder. La morphologie à faible et grand grossissement représentée sur la figure 157 montre en effet que les tailles et la distribution de taille se rapprochent de celles observées avec les mélanges obtenus au micro-compounder. Néanmoins, on observe encore une population de nanotactoides provenant d'un phénomène d'érosion. Ces observations montrent que pendant le mélangeage, la rupture instantanée des macro-tactoides en éléments plus petits se poursuit par l'érosion des tactoides. D'un point de vue mécanique du phénomène, il est possible d'établir une hiérarchie associée aux différents mécanismes de la manière suivante :

$$\tau_{\text{érosion}} < \tau_{\text{rup. aggl.}} < \tau_{\text{matrice}} < \tau_{\text{exfoliation}}$$

La contrainte générée par la matrice dans le micro-compounder est maintenant supérieure à la contrainte associée au mécanisme de rupture d'agglomérat mais reste en deçà de celle nécessaire pour l'exfoliation.

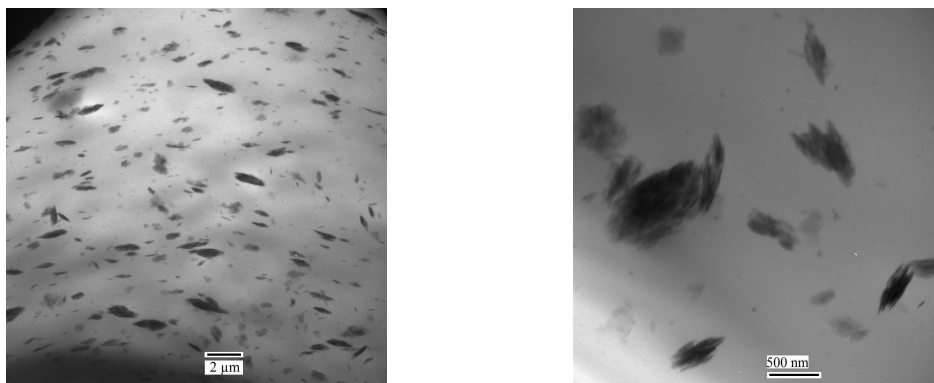


Figure 157 : Image MET du mélange SBR/sZrP obtenu en mélangeur interne pour une vitesse des rotors fixée à 80 trs/min ( $45 \text{ s}^{-1}$ ).

### III.4 Conclusion

Ce chapitre 3 clôt les études préliminaires nécessaires pour aborder l'analyse des mécanismes de dispersions des feuillets de ZrP dans le SBR. Le système eau/SBR permet de comprendre l'impact de la phase aqueuse dans l'étape de mélangeage du slurry avec le SBR. On observe plusieurs difficultés dans le mélangeage liées à la nature physico-chimique et au comportement rhéologique des deux matériaux. Une grande partie de la phase aqueuse provoque une lubrification du SBR et limite l'efficacité du mélangeage. D'autre part, seule une faible partie de l'eau est réellement incorporée dans le SBR du fait des fuites ou de l'évaporation.

L'analyse par microscopie montre que l'eau incorporée dans le SBR se retrouve sous forme de gouttes dispersées dans la matrice. En revanche, l'eau contenue dans le SBR est facilement éliminée par simple élévation de la température et le SBR retrouve alors ses propriétés initiales. La phase aqueuse peut donc servir uniquement de vecteur de transfert inerte du ZrP dans le SBR sans affecter de manière néfaste les propriétés de la matrice.

La deuxième partie a permis d'établir une référence des mélanges SBR/ZrP avec un système où le ZrP ne subit pas de modification chimique des feuillets. Les essais de mélangeage au mélangeur interne montrent qu'en présence de la phase aqueuse, le système forme une poudre humide. Après élimination de l'eau par évaporation, la poudre humide devient un mélange cohésif similaire à la matrice initial mais opaque. L'analyse des mélanges obtenus montre que le ZrP incorporé dans la matrice ne subit aucune modification de l'espace interfoliaire. L'observation des grandeurs viscoélastiques indique un effet de renforcement de nature hydrodynamique du ZrP sur le module élastique tandis que le facteur

de perte suggère la présence d'une interface ZrP/SBR et d'une fraction de chaînes SBR immobilisées. Les observations en microscopie apportent des informations sur l'état de dispersion. L'exfoliation du ZrP en feuillets unitaires n'est pas observée. On voit par contre une dispersion du ZrP sous la forme de tactoïdes. Suivant les conditions de mélangeage et en particulier suivant l'intensité des contraintes de cisaillement, on observe soit un mécanisme d'érosion des tactoïdes soit à un mécanisme de rupture de tactoïdes par lequel les tactoïdes sont séparés en éléments plus petits.

On observe une diminution significative du facteur de forme des feuillets de ZrP par une détérioration de ceux-ci lors de la dispersion.

**CHAPITRE IV : INFLUENCE D'UN AGENT**  
**D'« INTERCALATION »**

## CHAPITRE IV : Influence d'un agent d'« intercalation »

Ce chapitre aborde le traitement de surface du ZrP par l'utilisation d'agents d'intercalation et son impact sur l'élaboration d'un mélange SBR/ZrP. On entend ici par traitement de surface la substitution cationique des protons à la surface des feuillets par un cation monoatomique ou polyatomique. Ce processus a lieu dans l'espace interfoliaire et implique deux changements majeurs. Il permet à la fois d'agrandir la distance interfoliaire en écartant les feuillets les uns des autres par intercalation des molécules d'une taille plus importante et de modifier l'affinité chimique de surface des feuillets. La principale conséquence de ces modifications est une fragilisation de la structure globale d'empilement des feuillets qui doit permettre une dispersion plus facile des feuillets dans une matrice hydrophobe. Suivant la nature du cation échangé, Le ZrP reste hydrophile (cas d'un cation de type sodium) ou se retrouve sous forme de charges lamellaires hydrophobe/organophile (cas des amines).

Dans une première partie, la modification du ZrP par un cation métallique de sodium ( $\text{Na}^+$ ) et la conséquence de ce traitement sur l'élaboration de mélanges SBR/ZrP sont étudiées et discutées. La seconde partie est consacrée à l'étude du traitement de surface du ZrP par deux alkylamines non réactives avec la matrice SBR, la propylamine et l'octadécylamine. L'étude se poursuit avec l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP en présence de ces agents intercalants. La dernière partie évoquera le recours à différentes voies de mélangeage pour améliorer la dispersion des feuillets ZrP organophiles au sein de la matrice SBR.

## IV.1 Effet de la substitution par un intercalant métallique sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP

Une des propriétés reconnues du  $\alpha$ -ZrP est sa capacité d'échange ionique qui lui permet d'échanger le proton qui se trouve initialement à la surface des feuillets par un autre cation. Plusieurs travaux ont montré que l'échange par de nombreux cations est possible. Dans cette partie, on étudie l'échange ionique par un cation de sodium.

### IV.1.1 Intercalation du slurry ZrP par $\text{Na}^+$

La modification des feuillets de ZrP est réalisée suivant le protocole développé par Rhodia [Rhodia'04]. Elle consiste à une attaque acido-basique du slurry de ZrP. La base utilisée est de l'hydroxyde de sodium (NaOH) tandis que l'acide peut être choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. On dilue d'abord le slurry de ZrP avec de l'eau déminéralisée puis une solution de soude (NaOH) est ajoutée sous agitation pour obtenir un rapport molaire Na/P de 1. La solution  $\text{ZrNaP}$  présente alors un pH de 9. Après agitation, la solution est de nouveau diluée avec de l'eau puis une solution d'acide est ajoutée pour abaisser le pH de la solution jusqu'à 2. La solution est ensuite lavée et centrifugée puis rediluée. Ce dernier processus est renouvelé à trois reprises pour obtenir un gel de pH compris entre 3 et 4.

L'intercalation du slurry ZrP est réalisée avec trois couples acido-basiques, qui sont  $\text{HCl/NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ . La concentration en ZrP dans le gel est mesurée à 3.8% massique (1.4% vol.) pour le système HCl, 5.4% massique (2.0% vol.) pour le système  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 4.5% massique (1.7% vol.) pour le système  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### IV.1.2 Distance interfoliaire du ZrP modifié $\text{Na}^+$

La figure 158 présente les spectres DRX du ZrP modifié  $\text{Na}^+$  avec l'utilisation des différents acides. Lorsque l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé, on observe un pic de diffraction intense pour un angle de  $11.21^\circ$  qui correspond à une distance interfoliaire de 0.77 nm et un pic peu intense correspondant à une distance interfoliaire de 1.04 nm ( $8.52^\circ$ ). Dans le cas de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), on observe également les pics correspondant aux

distances de 0.77 et 1.04 nm avec un pic correspondant à 1.04 nm plus intense que celui correspondant à 0.77 nm. Dans le cas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , on observe un seul pic (1.08 nm) qui montre que l'augmentation de la distance interfoliaire est complète. Ces résultats sont en accord avec ceux de Alberti et al. [Alberti'76, Alberti'78] (fig. 159).

L'ordre d'efficacité des modifiants est  $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$ . La nature chimique de l'acide phosphorique (présence de groupes phosphate) explique une réactivité privilégiée avec le ZrP et le meilleur rendement de cet acide.

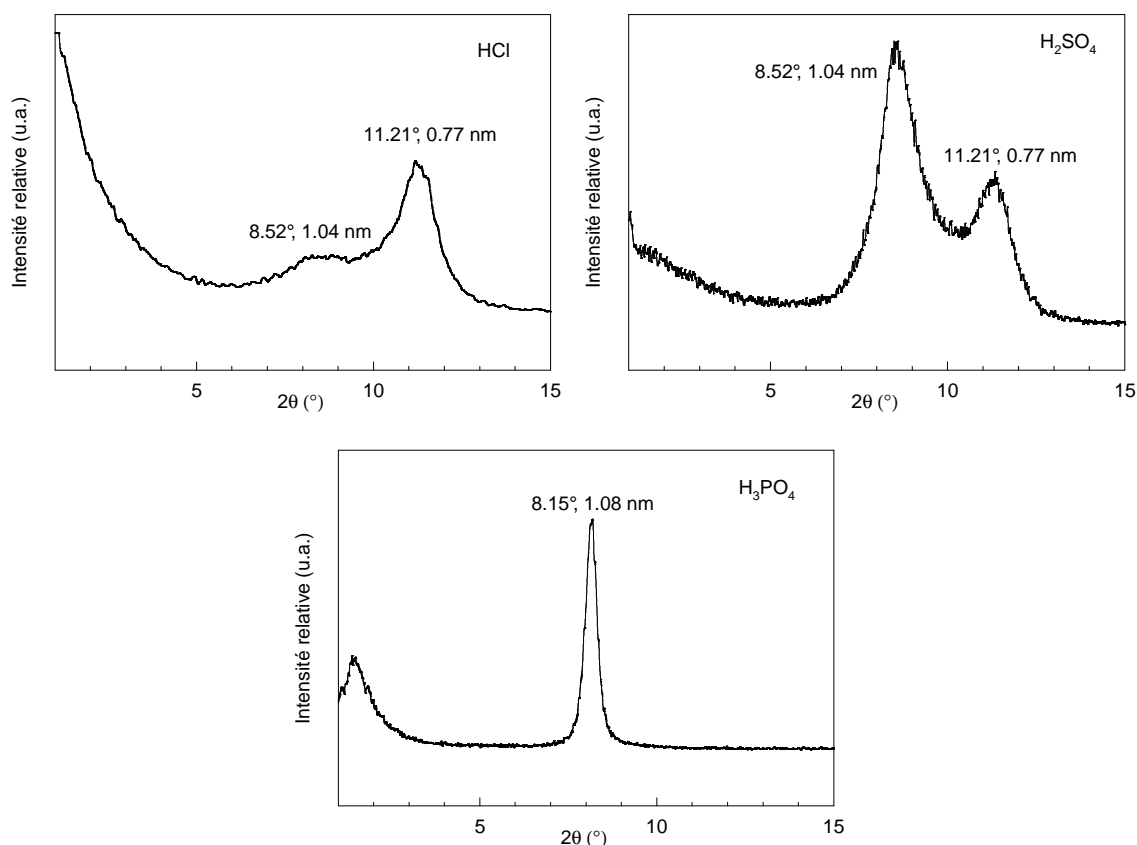


Figure 158 : Spectres DRX des slurries ZrP modifié en fonction des différents acides.

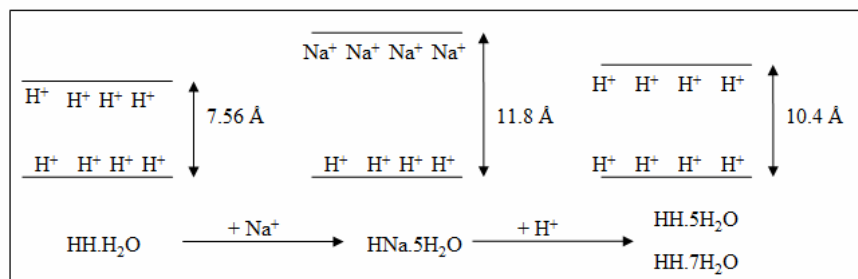
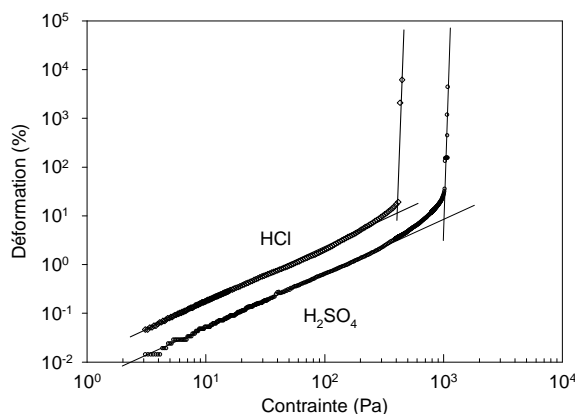


Figure 159 : Mécanisme proposé pour décrire l'augmentation de la distance interfoliaire dans le cadre de la modification du slurry ZrP par l'attaque acido-basique en accord avec Alberti et al. [Alberti'76, Alberti'78]



### IV.1.3 Comportement rhéologique des gels ZrP modifié $\text{Na}^+$

Les mesures en rhéométrie ont montré que le slurry ZrP présentait un comportement newtonien sur la gamme de fréquence étudiée. L'ajout des agents intercalants a pour effet de provoquer un changement du comportement rhéologique du système avec l'obtention de gel. La figure 160 présente l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte appliquée pour les ZrP modifiés avec HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'évolution de la courbe déformation-contrainte montre un comportement de fluide à seuil. Pour HCl, on observe une contrainte seuil  $\tau_y$  à 400 Pa tandis que pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la contrainte mesurée est de  $10^3$  Pa. Pour les deux systèmes, en dessous de la contrainte seuil, le système présente un comportement élastique. L'existence d'un réseau d'interactions des feuillets du ZrP est à l'origine de ce comportement.

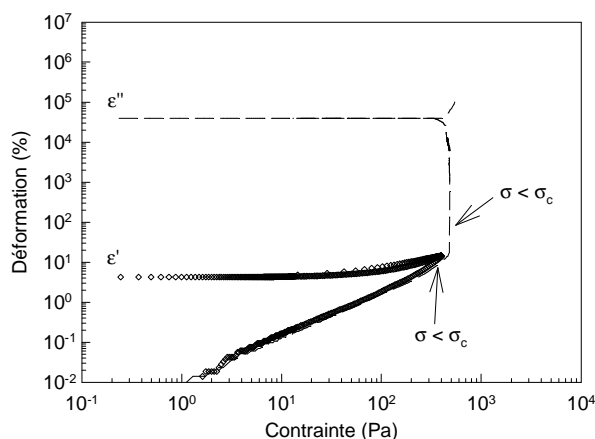


**Figure 160 : Courbe déformation - contrainte pour le ZrP modifié HCl et ZrP modifié  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Présence d'un seuil d'écoulement.**

Si on applique maintenant une succession de deux rampes de contrainte entrecoupées d'une décroissance de contrainte, on peut observer des comportements rhéologiques totalement différents en fonction de la contrainte finale comme le montre la figure 161 pour le système HCl. En effet, lorsque la contrainte  $\tau$  reste inférieure à  $\tau_y$ , le système présente tout d'abord un comportement élastique lors de la première rampe.

Lors de la descente de la contrainte, le système ne revient pas à l'état initial : le réseau a subi une rupture partielle irréversible caractérisée par une déformation  $\epsilon'$ . Lors de la remontée en contrainte, la déformation est indépendante de la contrainte appliquée, confirmant la rupture partielle du réseau d'interactions. Si on atteint une contrainte supérieure à  $\tau_y$  lors de la première montée, le système présente un comportement élastique puis le réseau est détruit, on observe une valeur  $\epsilon''$  de la déformation associée à la descente de contrainte supérieure au cas précédent, liée à un état caractérisé par une rupture totale et irréversible du

réseau. La deuxième rampe de contrainte confirme bien cette déstructuration totale et irréversible.

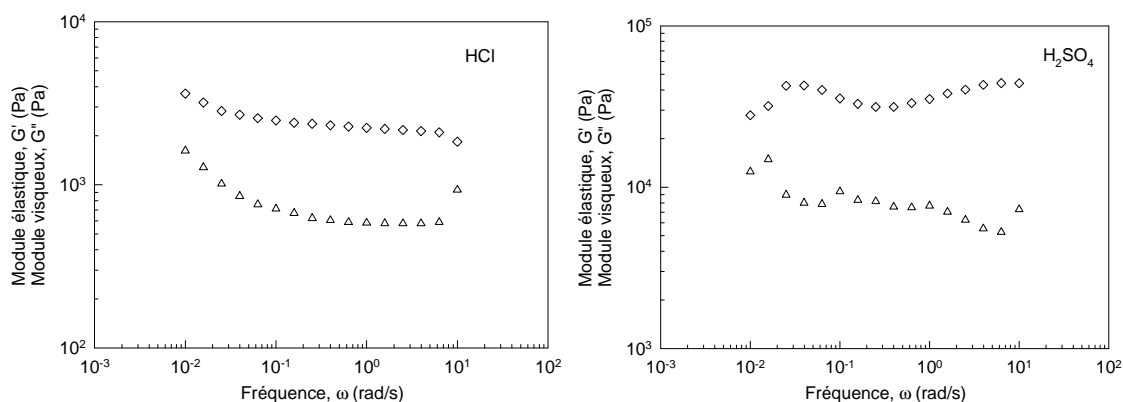


**Figure 161 : Courbe déformation - contrainte pour le ZrP modifié HCl. Variation du comportement en fonction de la contrainte appliquée à proximité de la contrainte  $\tau_y$**

La structuration du réseau de charges peut être mesurée par les modules  $G'$  et  $G''$  en régime dynamique avec une contrainte  $\tau < \tau_c$  (fig. 162).  $G'$  est supérieur à  $G''$  ce qui confirme le comportement élastique du système. On admet la relation entre  $G'$  et la distance d'interaction  $a$  :

$$G' \approx \frac{k \cdot T}{a^3} \quad (\text{éq. 61})$$

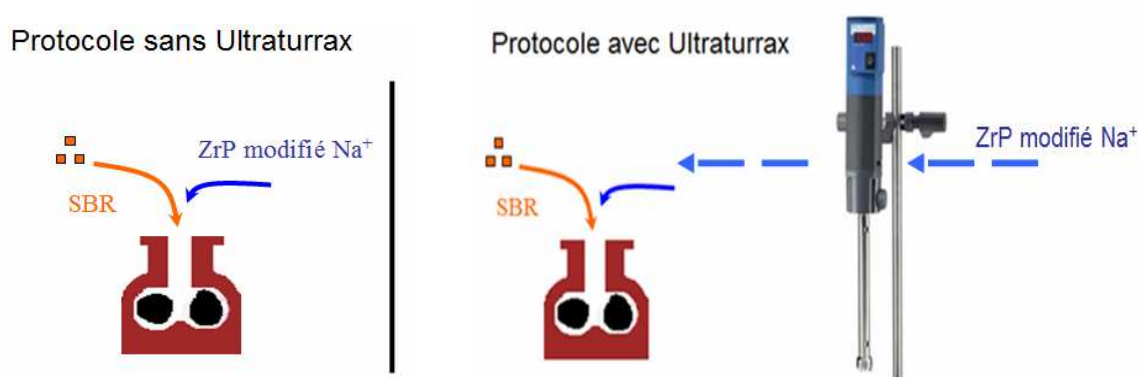
Les valeurs de  $G'$  au plateau sont de  $2 \cdot 10^3$  et  $4 \cdot 10^4$  Pa respectivement pour les systèmes HCl et  $H_2SO_4$  à  $25^\circ C$ . Le calcul donne une distance moyenne d'interaction de l'ordre de 10 nm et 5 nm respectivement pour les systèmes HCl et  $H_2SO_4$ . Cette différence entre les systèmes HCL et  $H_2SO_4$  s'explique par un volume occupé par les feuillets plus grand lorsque la distance interfoliaire augmente ce qui réduit la distance entre particules de ZrP.



**Figure 162 : Spectres du module élastique et visqueux du ZrP modifié HCl et du ZrP modifié  $H_2SO_4$  en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique.**

### IV.1.4 Elaboration de mélanges SBR/ZrP modifié par Na<sup>+</sup>

L'élaboration de mélange SBR/ZrP modifié Na<sup>+</sup> (SBR/ZrPacide) se fait au mélangeur interne avec le protocole décrit dans le chapitre III. Après mélange à 80°C pendant 10 min, avec coexistence de la phase SBR et du gel aqueux ZrP, on élimine l'eau à 110°C pendant 10 min. La vitesse est fixée à 80 trs/min. Une autre série d'échantillons dans laquelle le gel de ZrP modifié subit deux étapes d'agitation (15 min - 15000 min<sup>-1</sup>) au moyen d'un homogénéisateur de type Ultraturrax avant l'introduction dans le mélangeur interne a été préparée (fig. 163). Pour l'ensemble des mélanges, la concentration finale visée en ZrP est de 8% massique. Les paramètres de mélangeage sont énumérés dans le tableau 28.



**Figure 163 : Procédure de mélangeage des systèmes SBR/ZrPacide au mélangeur interne soit le ZrPacide est introduit directement dans le mélangeur interne soit il est cisaillé au préalable dans l'ultraturrax avant son introduction dans le mélangeur interne.**

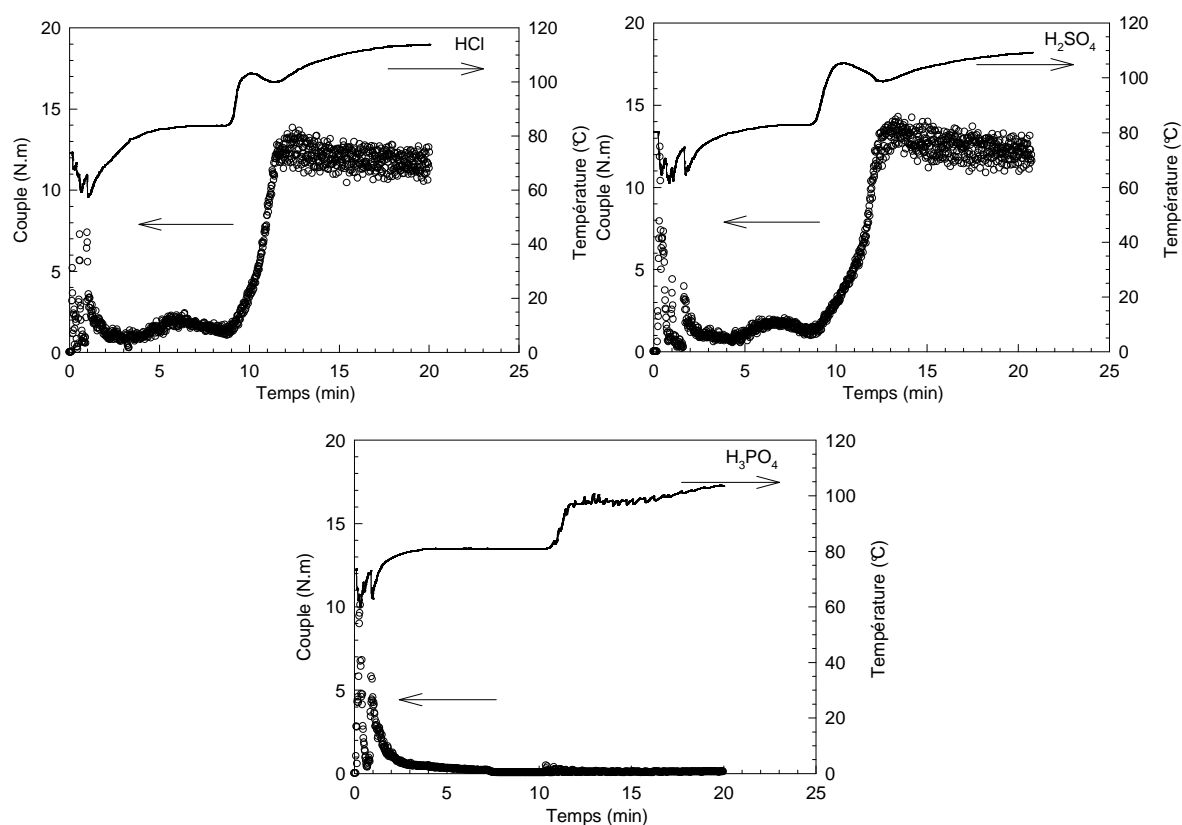
Références échantillons	Homogénéisateur (15000 min <sup>-1</sup> )	Remplissage initial (%)	Vitesse rotation (min <sup>-1</sup> )	Teneur mesurée en ZrP (%)
SBR_ZrPHCl-01		70	80	2
SBR_ZrPHCl-02	2 x 15 min	70	80	< 1
SBR_ZrPH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -01		70	80	< 1
SBR_ZrPH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -02	2 x 15 min	70	80	< 1
SBR_ZrPH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -01		70	80	2.2
SBR_ZrPH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -02	2 x 15 min	70	80	2.5

**Tableau 28 : Récapitulatif des mélanges SBR/ZrPacide réalisés**

La figure 164 présente l'évolution du couple et de la température des différents mélanges en fonction du temps. Les mélanges SBR\_ZrPHCl et SBR\_ZrPH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présentent un profil de couple similaire au mélange SBR avec le slurry ZrP : absence de couple lorsque la matrice SBR et la phase aqueuse de ZrP coexistent et présence d'une poudre humide puis

lorsque l'eau est éliminée du système par évaporation, le mélange devient efficace (présence de couple) et l'on obtient un mélange cohésif similaire au mélange SBR/slurry ZrP. Le passage du gel de ZrP modifié à l'Ultraturrax avant son introduction dans le mélangeur interne ne modifie pas le processus de mélangeage.

Le mélangeage du SBR\_ZrPH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec ou sans Ultraturrax présente un comportement différent (fig. 164). Si le mélangeage à 80°C est similaire, l'élimination de l'eau ne conduit pas à un mélange efficace. A la sortie du mélangeur interne, le mélange se présente comme une poudre. La poudre est pressée pour obtenir des pastilles. On y observe des agglomérats de ZrP. Les mesures du taux de cendres révèlent une perte importante de ZrP puisque les taux de ZrP mesurés sont inférieurs à 2.5% massique pour un taux visé de 8%. Ces taux sont discutables du fait de l'hétérogénéité des mélanges visible à l'œil.



**Figure 164 : Evolution du couple et de la température pour les mélanges SBR/ZrPacide en fonction du temps de mélangeage**

## IV.1.5 Espace interfoliaire des mélanges SBR/ZrP modifié

Na<sup>+</sup>

Les spectres DRX des mélanges obtenus à partir du SBR et des gels ZrP sont représentés sur la figure 165. Pour les mélanges HCl et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, avec et sans passage à l'Ultraturrax, on observe un pic de diffraction à 11.72° correspondant à la distance interfoliaire initiale du ZrP. On n'observe pas les pics visibles précédemment avec le gel. Pendant le procédé de mélangeage, l'espace interfoliaire est revenu à l'état initial lors de l'élimination de l'eau du système, les chaînes de la matrice SBR n'ont pu pénétrer l'espace interfoliaire.

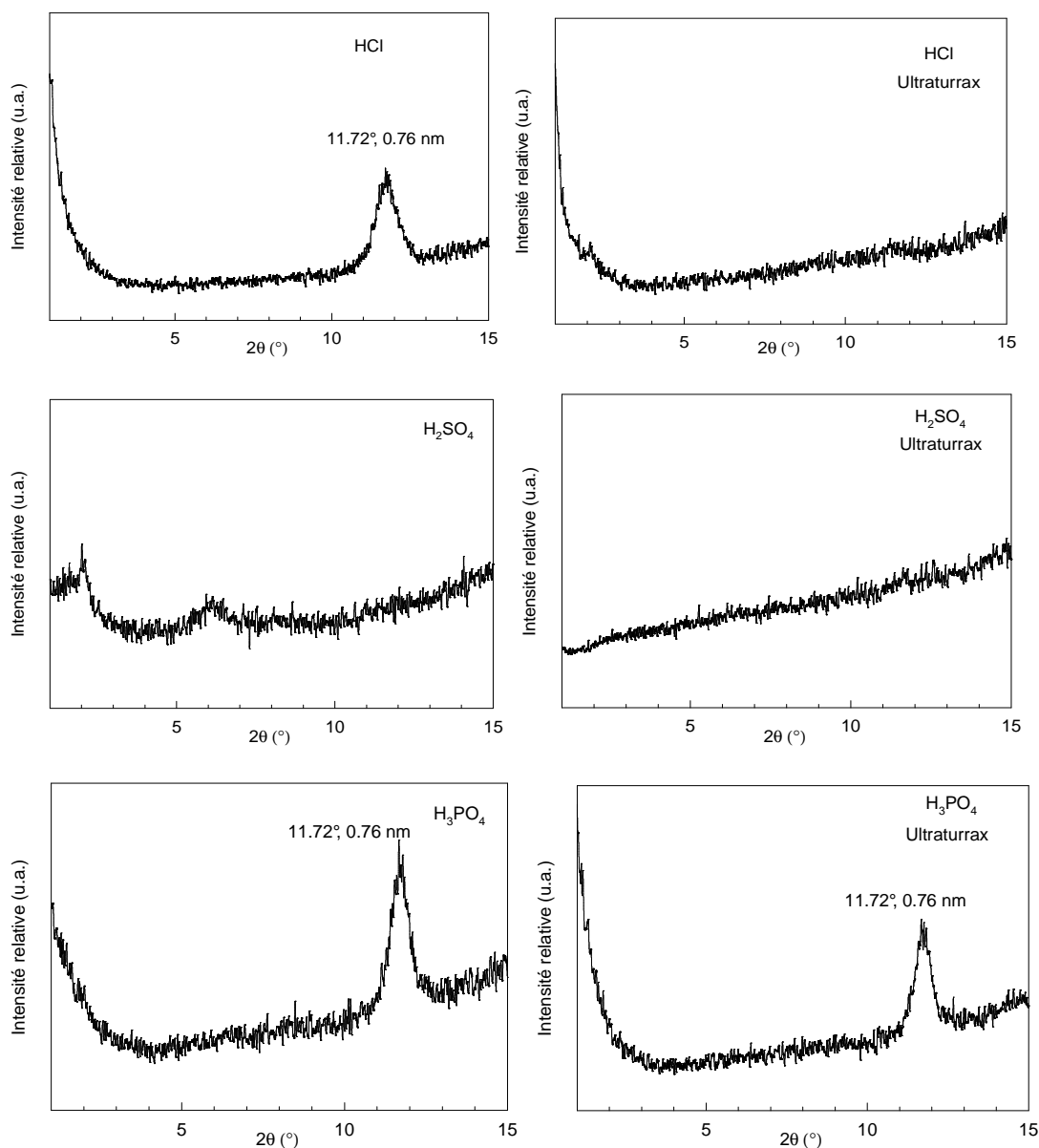
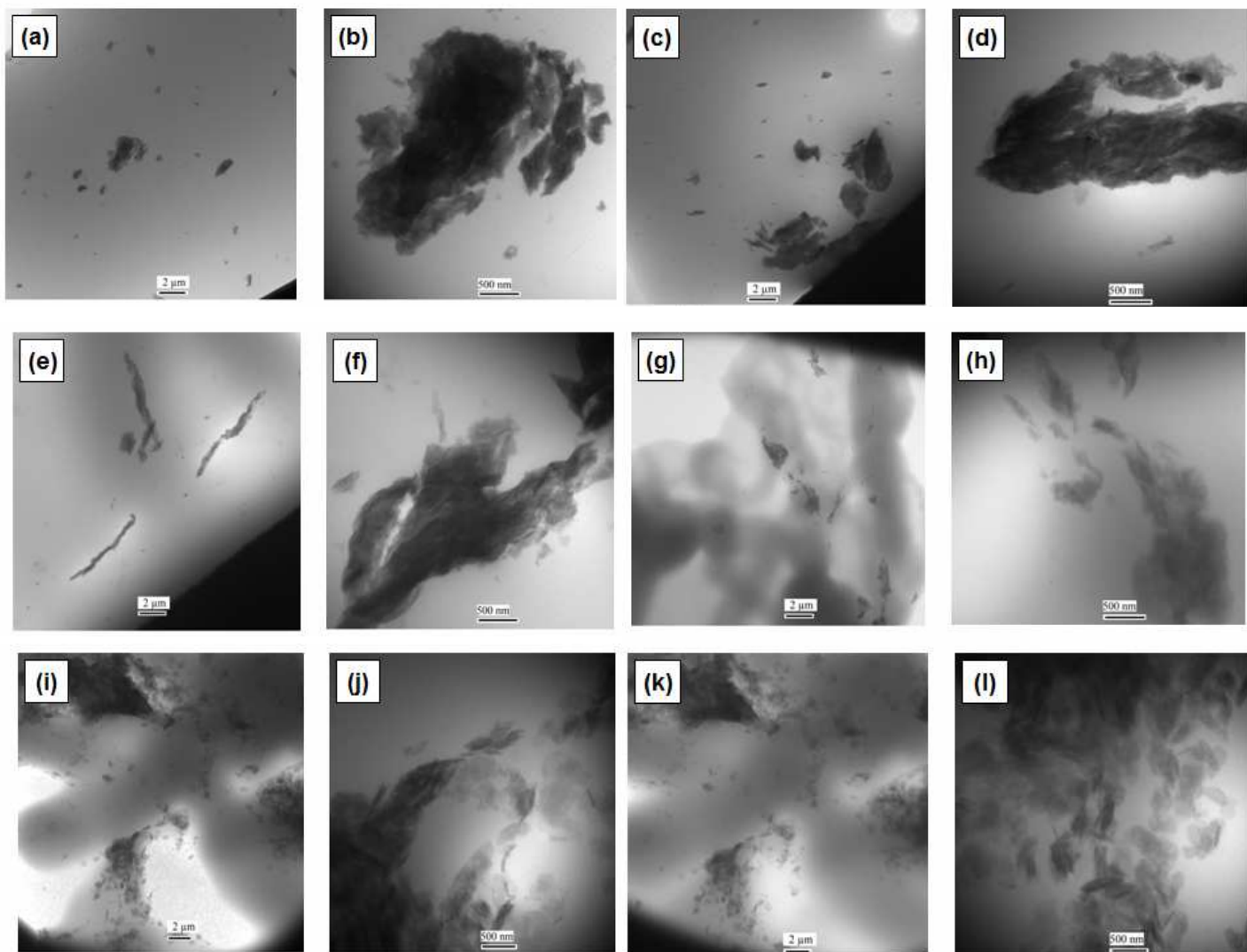


Figure 165 : Spectres DRX des mélanges SBR/ZrPacide en fonction de l'acide utilisé et de la présence ou non d'une étape à l'ultraturrax.

Dans le cas des systèmes HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec passage à l'Ultraturrax, on n'observe pas de pic de diffraction car la concentration de ZrP dans les mélanges est trop faible (< 1% massique) et le rapport signal/bruit ne permet pas d'analyser l'espace interfoliaire. Dans le cas du système H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans Ultraturrax, on observe deux pics faibles à 2° (4.4 nm) et 6.2° (1.4 nm). Cependant, là encore, la faible concentration mesurée de ZrP dans le mélange ne permet pas de trancher sur l'exactitude de la mesure en DRX.

### IV.1.6 Etat de dispersion et des morphologies associées

Les clichés MET des systèmes étudiés sont présentés dans la figure 166, l'état de dispersion est médiocre dans tous les cas avec des agglomérats de ZrP de taille micronique. L'utilisation de l'Ultraturrax n'apporte aucune modification de l'état de dispersion du ZrP. Dans le cas du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , les amas de particules de ZrP sont de plus petite taille. Par contre, la médiocre distribution de ces amas ne permet pas d'obtenir un matériau homogène.



**Figure 166 : Images MET des mélanges SBR/ZrPacide en fonction de l'acide utilisé et de la présence ou non d'une étape à l'ultraturrax (a) et (b) HCl sans ultraturrax, (c) et (d) HCl avec ultraturrax, (e) et (f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sans ultraturrax, (g) et (h)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec ultraturrax, (i) et (j)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sans ultraturrax, (k) et (l)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  avec ultraturrax.**

### IV.1.7 Conclusion

L'intercalation de l'espace interfoliaire du ZrP par un cation  $\text{Na}^+$  pour favoriser l'exfoliation des feuillets de ZrP en phase aqueuse s'est avérée infructueuse. L'utilisation des acides  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apporte des résultats limités avec agrandissement partiel de l'espace interfoliaire de 0.76 nm à 1.08 nm. L'utilisation d'un acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ayant des affinités chimiques avec le ZrP, a permis de modifier la totalité des feuillets sans pour autant permettre l'exfoliation des feuillets.

L'intercalation, même partielle, de cation  $\text{Na}^+$  modifie en profondeur le comportement rhéologique de la dispersion aqueuse de ZrP qui devient un fluide à seuil avec un comportement élastique. Ce changement est lié à l'augmentation du volume occupé par les feuillets de ZrP avec l'agrandissement de l'espace interfoliaire qui entraîne une diminution de la distance moyenne entre particules de ZrP et la création d'un réseau de charges.

L'utilisation du ZrP modifié  $\text{Na}^+$  dans l'élaboration de mélanges SBR/ZrP n'apporte aucun avantage. Outre une difficulté d'obtenir des mélanges suffisamment concentrés en ZrP, les mesures en DRX ont révélé un phénomène de retour de l'espace interfoliaire à sa distance initiale lorsque le ZrP est dispersé dans la matrice SBR. Les observations en MET révèlent la présence d'amas de particules de ZrP de taille micronique et une mauvaise distribution des amas de particules. Le traitement du ZrP utilisé ne modifiant pas l'affinité chimique de la surface des feuillets, ces derniers restent hydrophiles.



## IV.2 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP - Influence de la nature de l'intercalant

Dans la partie précédente, nous avons observé que l'intercalation d'un cation de type  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfoliaire du ZrP conduisait uniquement à l'augmentation de la distance interfoliaire de 0.76 nm à 1.08 nm et ne modifiait pas la nature hydrophile des feuillets avec pour conséquence l'incapacité d'obtenir des nanocomposites homogènes lors du procédé en fondu avec une matrice SBR.

Dans cette partie, on étudie la possibilité de modifier à la fois l'espace interfoliaire et l'affinité chimique des feuillets en procédant à une substitution des protons par un cation organique dans l'espace interfoliaire. Le processus dépend de la quantité de protons échangeables à la surface des feuillets. En considérant les dimensions du feuillet unitaire, on calcule que  $8 \cdot 10^{-3}$  moles de protons  $\text{H}^+$  par gramme de  $\alpha\text{-ZrP}$  peuvent être échangés soit une capacité d'échange cationique (CEC) de 8 meq/g $_{\alpha\text{-ZrP}}$  (ou 8 mmol/g $_{\text{ZrP}}$ ) [Dal Pont'10]. Deux cations alkylamine de petite ou grande taille ont été choisis pour cette étude : la propylamine et l'octadécylamine.

La possibilité de modifier la chimie de surface des feuillets ZrP et en particulier d'obtenir du ZrP organophile, en plus d'augmenter l'espace interfoliaire, ouvre de nombreuses perspectives dans l'élaboration de nanocomposites à matrice polymère organophile. On va ainsi à priori améliorer la compatibilité entre le ZrP et la matrice élastomère SBR. Dans cette partie qui se concentre sur l'élaboration de nanocomposites avec du ZrP intercalé propylamine et octadécylamine, plusieurs problématiques sont posées. La première concerne l'étape de mélangeage entre la matrice SBR et les slurries ZrP modifiés propylamine (P100-ZrP) ou octadécylamine (O56-ZrP). La seconde concerne la conséquence du traitement de surface par intercalation sur l'état de dispersion des feuillets de ZrP dans le SBR à l'issue du procédé de mélangeage.

## IV.2.1 Intercalation du slurry ZrP par l'intercalant amine

La méthode employée pour l'intercalation des feuillets ZrP est une introduction en mode batch de l'agent intercalant dans le slurry ZrP avec une certaine quantité d'intercalant afin d'échanger une partie tout ou une partie des sites à la surface des feuillets. Dans le cas de la propylamine, la quantité introduite correspond à 100% de la CEC (8 mmol/g<sub>ZrP</sub>) alors que dans le cas de l'octadécylamine, la quantité introduite est définie à 56% de la CEC. Cela se justifie par le volume important de l'octadécylamine, qui rend difficile l'élaboration de mélange SBR/ZrP [Dal Pont'10]. L'intercalant est ajouté progressivement dans le slurry sous agitation magnétique. La viscosité du système augmente dès l'ajout de l'intercalant et il est nécessaire de remplacer l'agitation magnétique par une agitation manuelle. De l'eau est ajoutée pour corriger la viscosité de la solution [Dal Pont'10]. Le slurry ZrP modifié propylamine P100-ZrP se présente sous la forme d'un gel aqueux tandis que le slurry ZrP modifié octadécylamine O56-ZrP présente un aspect de pâte de dentifrice. Leurs compositions sont détaillées dans le tableau 29.

Références	ZrP (%)	Intercalant (%)	Eau (%)
P100-ZrP	14.7	7.0	78.3
O56-ZrP	11.5	13.9	74.6

**Tableau 29 : Récapitulatif de la composition du P100-ZrP et du O56-ZrP**

## IV.2.2 Elaboration de mélanges SBR/ZrP modifiés intercalant amine

L'élaboration des mélanges SBR avec le P100-ZrP et le O56-ZrP se fait au mélangeur interne. Le protocole de mélangeage (protocole 1) utilisé est le même pour les mélanges SBR/slurry ZrP. Les conditions de mélangeage sont rapportées dans le tableau 30.

Références échantillons	Remplissage initial (%)	Vitesse rotation (min <sup>-1</sup> )	Teneur en ZrP (%)
SBR_P100-ZrP09	70	80	9.4
SBR_O56-ZrP06	70	80	6.5

**Tableau 30 : Récapitulatif des mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP obtenus dans le cadre de cette étude.**

### IV.2.3 Distance interfoliaire du ZrP modifié alkylamine

La figure 167 présente les spectres DRX du ZrP non modifié, du P100-ZrP et du O56-ZrP. Par rapport au ZrP non modifié, l'ajout de la propylamine à la CEC a pour conséquence la présence d'un pic de diffraction vers  $5.07^\circ$  qui correspond à un espace interfoliaire de 1.74 nm. Le pic initial caractéristique du ZrP non modifié a disparu. Le processus d'échange cationique a réussi et le ZrP voit la totalité de son espace interfoliaire augmenter. Une analyse sur la présence de la propylamine à plusieurs taux de CEC a été étudiée par MacLachlan et al. [MacLachlan'92] puis approfondie plus tard par Dal Pont et al. [Dal Pont'10]. Ils montrent que suivant la quantité de propylamine introduite, l'espace interfoliaire varie et il est associé à différentes conformations de l'agent intercalant comme l'illustre la figure 167. La distance de 1.74 nm mesurée expérimentalement correspond à une conformation trans-trans des chaînes propylamines à la surface des feuillets. Dans cet état de conformation, la distance interfoliaire est maximisée.

L'échantillon O56-ZrP présente un pic de diffraction qui est associé à un espace interfoliaire de 4.56 nm ( $1.94^\circ$ ) (les autres pics observés correspondent aux ordres supérieurs du plan de diffraction). En présence d'octadécylamine, la distance interfoliaire du ZrP passe de manière totale de 0.76 nm à 4.56 nm. Cette distance correspond également à une conformation trans-trans de chaînes à la surface des feuillets. La valeur mesurée est légèrement en deçà de celle observée par Dal Pont et al. au même de taux de CEC (50.1 nm) [Dal Pont'10].

Remarque : L'analyse avec un film Mylar® ne montre pas de différence significative des spectres.

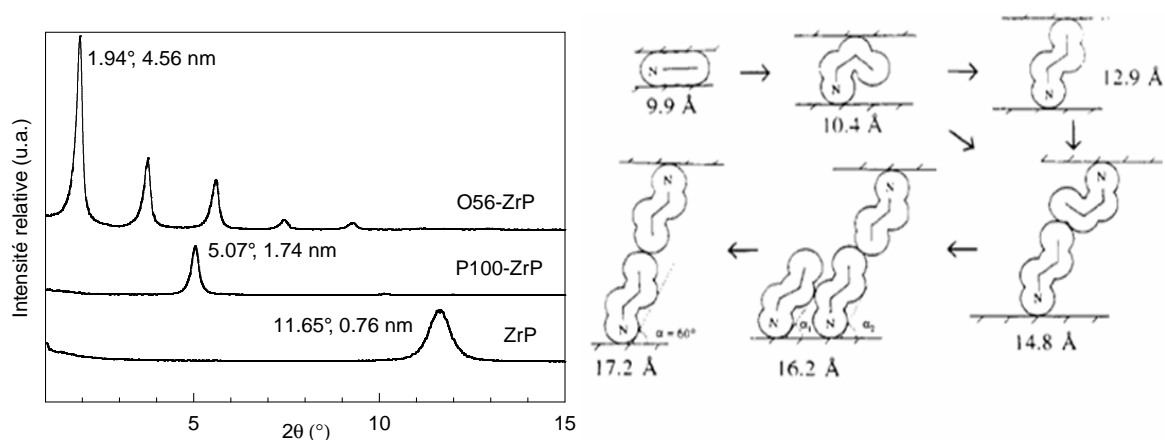


Figure 167 : A droite, spectres DRX du slurry ZrP, du P100-ZrP et du O56-ZrP. A gauche, schéma décrivant les différents états de conformation de la propylamine de l'espace interfoliaire en fonction du taux d'échange. [MacLachlan'92]

## IV.2.4 Comportement rhéologique de la solution aqueuse ZrP modifié alkylamine

La figure 168 présente l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte appliquée dans le cas du P100-ZrP. On observe typiquement le comportement d'un fluide à seuil. La contrainte seuil  $\tau_y$  est de  $2.7 \cdot 10^3$  Pa et est supérieure à celles mesurées dans le cas du ZrP modifié  $\text{Na}^+$  HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En deçà de cette valeur, le système présente un comportement élastique. Des cycles de contraintes provoquent une rupture partielle ou complète du réseau selon la contrainte appliquée (fig. 169)

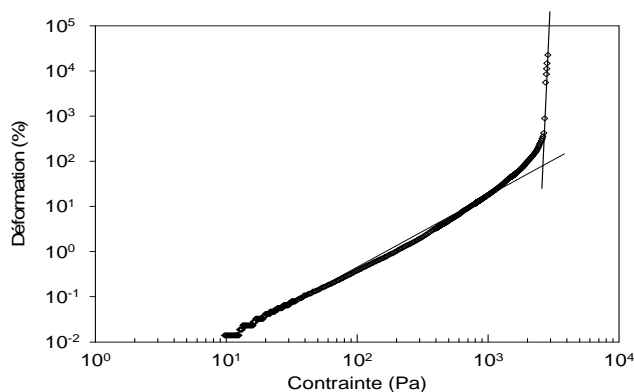


Figure 168 : Courbe déformation - contrainte pour le P100-ZrP. Présence d'une contrainte au seuil d'écoulement.

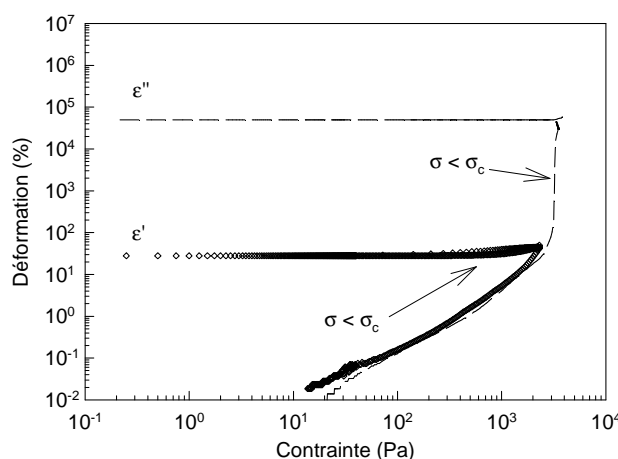
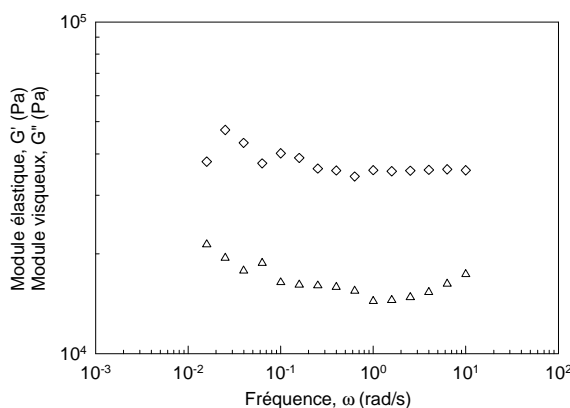


Figure 169 : Courbe déformation - contrainte pour le P100-ZrP. Variation du comportement en fonction de la contrainte appliquée à proximité de la contrainte  $\tau_y$ .

La figure 170 présente les balayages en fréquence avec une contrainte inférieure à la contrainte seuil en régime dynamique. La distance moyenne d'interaction estimée à partir de la valeur moyenne de  $G'$  ( $4 \cdot 10^4$  Pa) est de 5 nm, identique au cas du ZrP modifié  $\text{Na}^+$  avec l'utilisation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 170 : Spectres des modules élastique et visqueux du P100-ZrP en fonction de la fréquence de sollicitation en régime dynamique.**

Dans le cas du O56-ZrP, les mesures en rhéométrie se sont révélées impossible car la température de test est inférieure à la température de fusion de l'octadécylamine.

## IV.2.5 Composition des mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP

Pour les interprétations ultérieures, les fractions volumiques de chaque constituant ont été calculées à partir du pourcentage massique en ZrP mesuré par calcination et de la masse d'intercalant introduite en fonction de la CEC visée. Les équations suivantes sont utilisées :

$$W_{\text{intercalant}} = \text{CEC} \cdot W_{\text{ZrP}} \quad (\text{éq. 62})$$

$$W_{\text{SBR}} = 100 - W_{\text{ZrP}} - W_{\text{intercalant}} = 100 - W_{\text{ZrP}} \cdot (1 + \text{CEC}) \quad (\text{éq. 63})$$

$$\Phi_i = \frac{W_i / \rho_i}{W_{\text{ZrP}} / \rho_{\text{ZrP}} + W_{\text{intercalant}} / \rho_{\text{intercalant}} + W_{\text{SBR}} / \rho_{\text{SBR}}} \quad (\text{éq. 64})$$

Où  $W_i$  représente le pourcentage massique du constituant  $i$ , CEC représente le taux d'intercalant massique ( $g_{\text{intercalant}}/g_{\text{ZrP}}$ ) dans le système en et  $\Phi_i$  représente la fraction volumique du constituant  $i$  (ZrP, intercalant, SBR).  $\rho_i$  représente la masse volumique du constituant  $i$  ( $0.93 \text{ g/cm}^3$  pour le SBR,  $2.72 \text{ g/cm}^3$  pour le ZrP,  $0.72 \text{ g/cm}^3$  pour la propylamine et  $0.86 \text{ g/cm}^3$  pour l'octadécylamine). Le tableau 31 regroupe les différentes fractions volumiques pour les différents constituants de chaque mélange.

Références échantillons	$W_{\text{ZrP}}$ (%)	$W_{\text{intercalant}}$ (%)	$\Phi_{\text{ZrP}}$	$\Phi_{\text{intercalant}}$
SBR/P100-ZrP09	9.4	4.4	0.034	0.061
SBR/O56-ZrP06	6.5	7.9	0.023	0.088
SBR/Oda	0	8	0	0.009

Tableau 31 : Récapitulatif de la composition des constituants des mélanges étudiés

## IV.2.6 Analyse du mélangeage

La figure 171 présente l'évolution du couple et de la température des mélanges SBR/P100-ZrP09 et SBR/O56-ZrP06 dans le mélangeur interne. Le système SBR/P100-ZrP09 montre un comportement similaire au système SBR/sZrP. Le mélange se présente d'abord sous la forme d'une poudre humide, puis après évaporation de l'eau, il devient translucide contrairement au mélange SBR/ZrP non modifié (fig. 172).

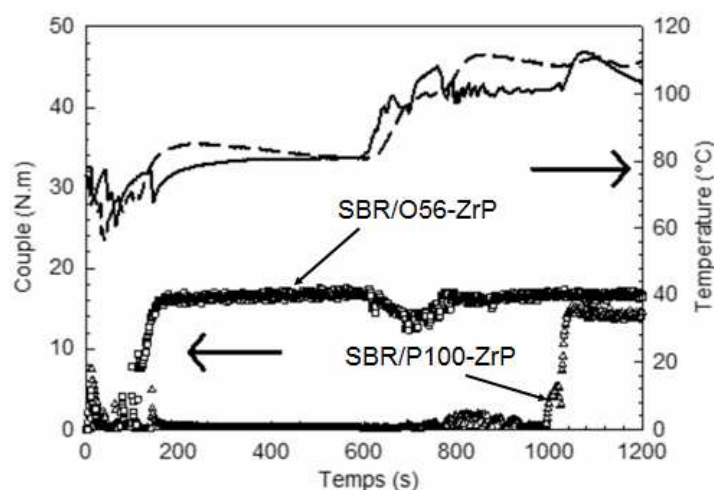


Figure 171 : Evolution du couple et de la température pour les mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP

Dans le cas du système SBR/O56-ZrP06, on observe immédiatement un couple, y compris en présence de la phase aqueuse, du fait de la consistance pâteuse du O56-ZrP et de la quantité importante d'octadécylamine. La valeur du couple est peu modifiée lors de l'évaporation malgré une diminution du volume. Finalement, l'échantillon SBR/O56-ZrP présente également un aspect translucide remarquable (fig. 172).



Figure 172 : Photo des mélanges SBR/P100-ZrP09 et SBR/O56-ZrP06. Observation de la référence du mélange par transparence.

## IV.2.7 Espace interfoliaire dans le mélange

La figure 173 présente le spectre de diffraction X des échantillons SBR/P100-ZrP09 et du P100-ZrP en phase aqueuse. Le pic caractéristique du P100-ZrP en phase aqueuse pour une distance interfoliaire de 1.74 nm est présent sur le spectre du mélange SBR/P100-ZrP. Il n'y a pas pénétration du SBR dans l'espace interfoliaire du ZrP malgré l'élargissement de la distance interfoliaire et le caractère organophile du ZrP. On note un faible pic caractéristique d'une distance de 3 nm qui n'existe pas sur le spectre du P100-ZrP. Une faible fraction de chaînes SBR a tout de même réussi à pénétrer l'espace entre les feuillets.

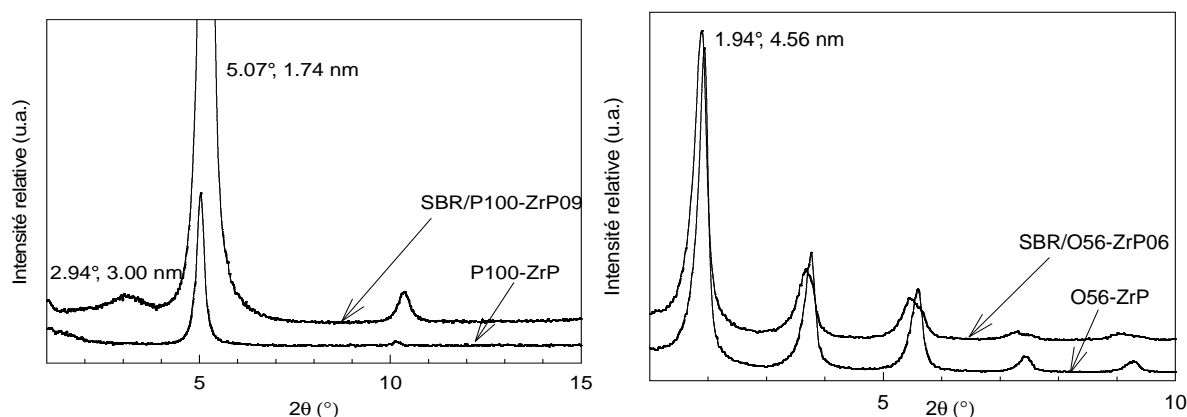


Figure 173 : Spectres DRX (gauche) du P100-ZrP et du mélange SBR/P100-ZrP09. Spectres DRX (droite) du O56-ZrP et du mélange SBR/O56-ZrP06.

La figure 173 décrit le spectre de diffraction X du O56-ZrP en phase aqueuse et du mélange SBR/O56-ZrP. Le pic caractéristique de l'espace interfoliaire (4.56 nm) associé à la présence de l'octadécylamine apparaît également sur l'échantillon SBR/O56-ZrP mais aucune évolution entre les spectres DRX avant et après introduction dans la matrice SBR n'est

visible. Les chaînes SBR ne pénètrent pas l'espace interfoliaire malgré les contraintes générées durant le procédé de mélangeage.

## IV.2.8 Morphologie

La figure 174 présente les clichés MET des mélanges SBR/P100-ZrP09. A faible grossissement, on observe une dispersion fine (taille < 500 nm) et une distribution homogène du ZrP au sein de la matrice qui contraste avec l'état de dispersion dans les systèmes SBR/ZrP non modifié et SBR/ZrP modifié  $\text{Na}^+$ . En augmentant le grossissement, on s'aperçoit que le ZrP se retrouve sous la forme de nanotactoïdes composés de plusieurs feuillets unitaires.

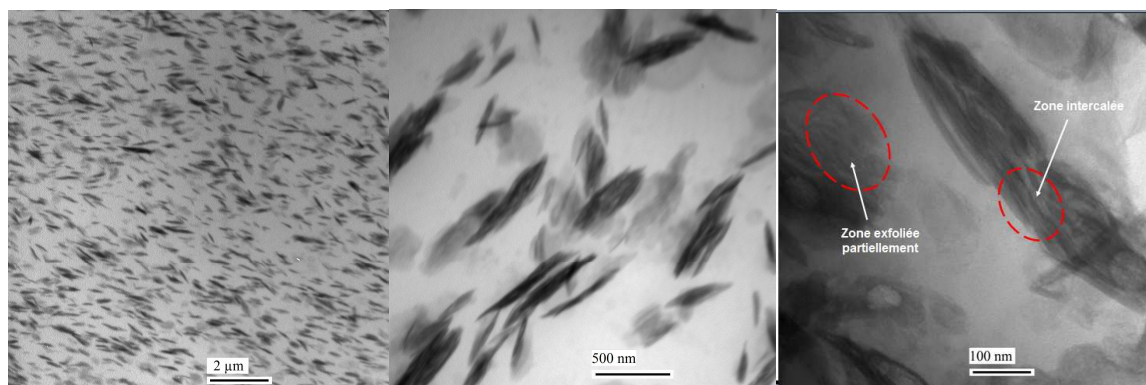


Figure 174 : Images MET du mélange SBR/P100-ZrP.

Une analyse statistique de plusieurs images avec un grossissement x15000 pour un nombre supérieur à 100 nanotactoïdes nous permet d'obtenir les dimensions (longueur L et épaisseur R) et le facteur de forme  $\alpha$  ainsi que leur courbe de distribution. Le tableau 32 et la figure 175 regroupent ces données.

Près 60% des tactoïdes ont une longueur comprise entre 200 et 400 nm alors que la longueur théorique du feuillet est comprise entre 150 et 200 nm. Malgré l'écart notable de longueur et la nécessité d'un processus de dispersion supplémentaire, on se rapproche de la longueur théorique du feuillet unitaire de ZrP.

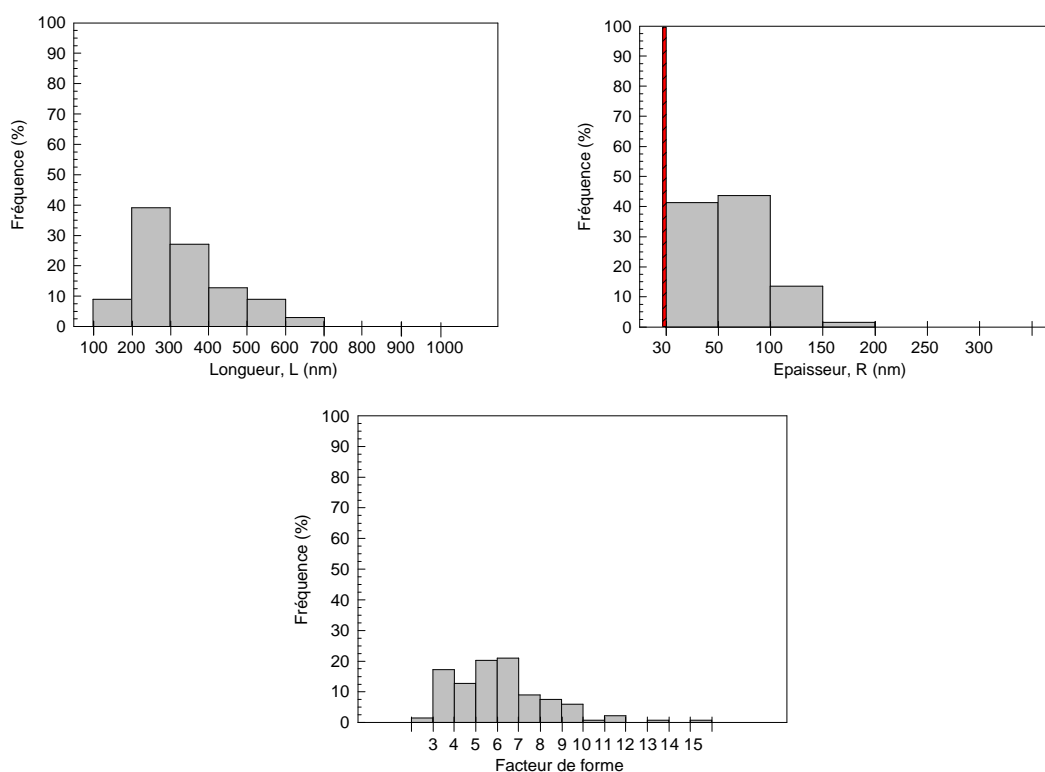
En considérant l'épaisseur d'un feuillet ZrP (0.63 nm) et la distance interfoliaire mesurée pour le P100-ZrP (1.74 nm), on peut estimer qu'il existe entre 15 et 50 feuillets unitaires par nanotactoïdes (80% de la population a une épaisseur comprise entre 30 et 100 nm), soit nettement moins que dans le cas des mélanges SBR/sZrP non modifié (entre 70 et 220 feuillets unitaires par particules de ZrP). Le facteur de forme moyen est de 6 alors que dans le cas des systèmes ZrP non modifié, le facteur de forme moyen est de l'ordre de 3.



La distance interfoliaire évaluée par MET est supérieure à 3 nm et pour certaines zones, on observe une exfoliation partielle (fig. 174). Notons que l'analyse par DRX et l'observation en MET sont ici complémentaires puisqu'une distance supérieure à 8 nm n'est plus mesurable par DRX.

	Longueur L (nm)			Épaisseur R (nm)			Facteur de forme $\alpha$		
	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.
SBR/P100-ZrP09	336	107	679	64	36	179	6	3	16

**Tableau 32 : Récapitulatif des dimensions (longueur L et épaisseur R) et du facteur de forme  $\alpha$  des particules de ZrP dans le mélange SBR/P100-ZrP09 en fonction du temps de mélangeage mesurés par analyse d'image MET.**



**Figure 175 : Courbe de distribution des longueurs, épaisseurs et des facteurs de forme des tactoïdes du mélange SBR/P100-ZrP09.**

Les figures 176 présentent les clichés MET de l'échantillon SBR\_O56-ZrP à différents grossissements. A faible grossissement, on observe une morphologie avec un état de dispersion du ZrP similaire au système SBR/P100-ZrP. En augmentant le grossissement, on perçoit globalement des tactoïdes présentant des longueurs inférieures à 500 nm pour des épaisseurs inférieures à 100 nm. La dispersion est moins homogène que pour le système avec

la propylamine avec des tactoïdes dont les frontières sont bien définies présentant un facteur de forme compris entre 6 et 8, et des zones denses en ZrP dont les contours sont mal définis. La présence de ces zones denses en ZrP rend peu pertinente une analyse statistique des dimensions des tactoïdes. A très fort grandissement, on observe un espace de 3 à 4 nm entre les feuillets d'un tactoïde, proche de la valeur mesurée par DRX (4.6 nm). Des distances interfoliaires supérieures à 5 nm et des phénomènes d'exfoliation même partiels ne sont pas visibles. L'affinité limitée entre l'octadécylamine et le SBR n'est pas favorable à la pénétration de l'espace interfoliaire.

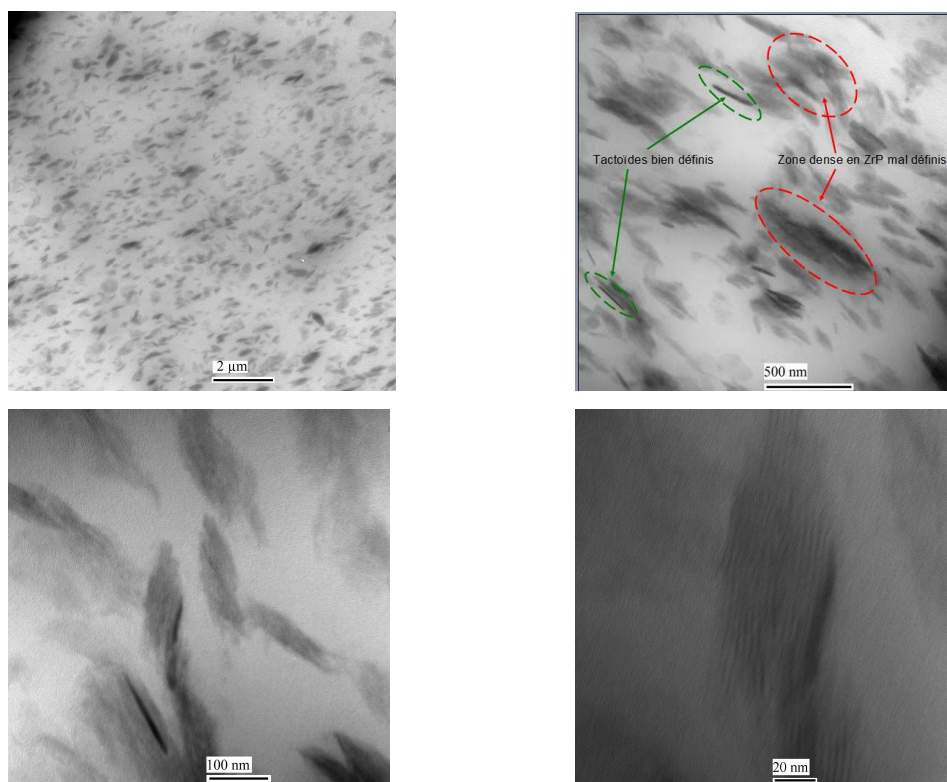


Figure 176 : Images MET des mélanges SBR/O56-ZrP06

#### IV.2.9 Mécanisme de dispersion du ZrP organophile dans la matrice

L'analyse des morphologies avec et sans intercalant alkylamine suggère que celui-ci a une incidence sur le mécanisme de dispersion du ZrP de même que la longueur de la chaîne alkyl. L'utilisation d'un intercalant alkylamine rend organophile la surface des feuillets et augmente la distance interfoliaire. Cela conduit à la réduction des interactions feuillet-feuillet avec fragilisation de la structure globale du ZrP. La diminution de la contrainte critique qui en résulte permet d'expliquer que pour des contraintes hydrodynamiques similaires développées

par la matrice SBR, le ZrP organophile se présente sous la forme de nanotactoïdes avec un meilleur état de dispersion que le système ZrP non modifié.

Après rupture des agglomérats de ZrP, la taille de l'intercalant alkylamine influe sur la miscibilité des chaînes du SBR avec l'intercalant limitant l'accès à l'espace interfoliaire des tactoïdes. Dans le cas de la propylamine, la miscibilité entre la propylamine et le SBR permet à ce dernier de pénétrer l'espace interfoliaire alors que dans le cas de l'octadécylamine, la faible miscibilité fait obstacle au SBR.

## IV.2.10 Comportement thermomécanique des mélanges

La figure 177 présente les variations des modules et de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour les échantillons SBR/P100-ZrP, SBR/O56-ZrP, la matrice SBR et SBR/sZrP07 ( $\Phi_{\text{ZrP}}=0.028$ ). Le module élastique du système SBR/P100-ZrP09 ( $\Phi_{\text{ZrP}}=0.034$ ) présente un effet de renfort par rapport à la matrice, maximal à  $-20^\circ\text{C}$ . Cet effet est supérieur à celui du système SBR/sZrP sans traitement du ZrP à la même température.

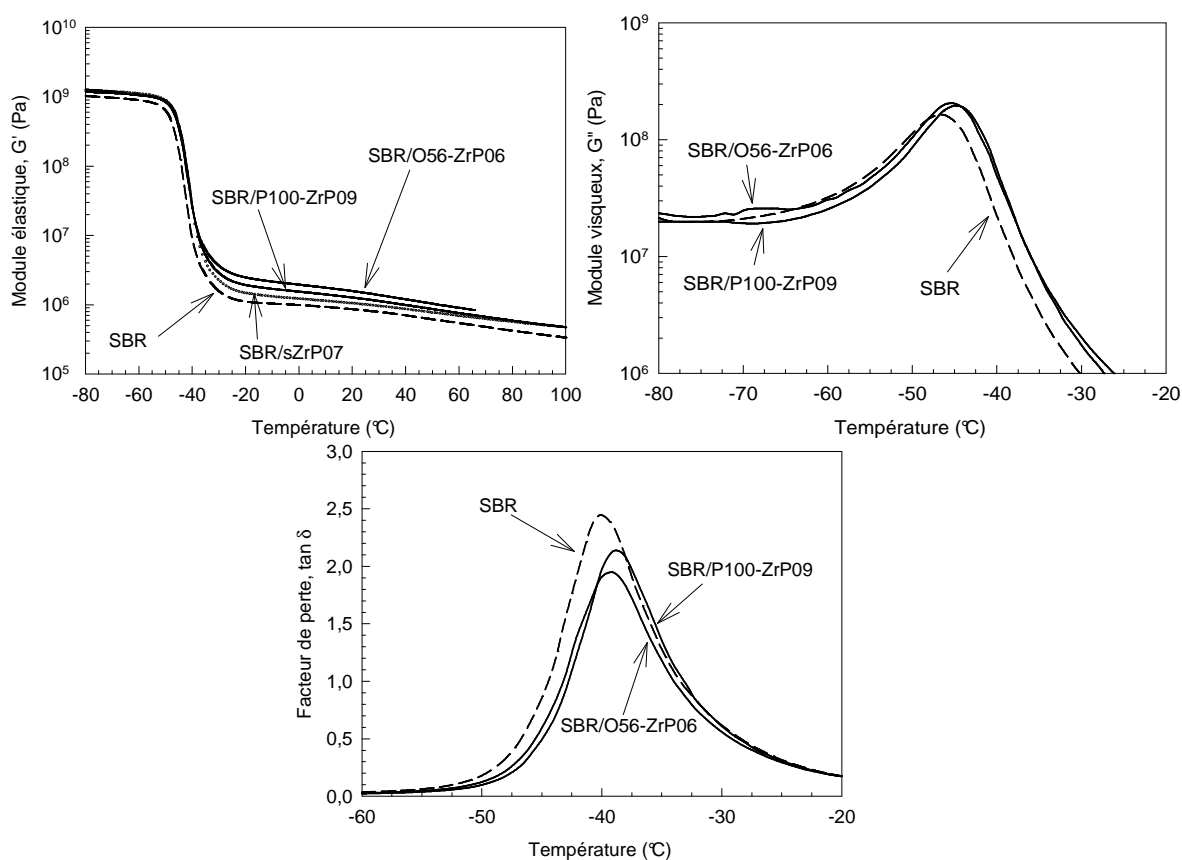


Figure 177 : Spectres du module élastique, visqueux et du facteur de perte du SBR et des mélanges SBR/sZrP180, SBR/P100-ZrP09 et SBR/O56-ZrP06.

De façon surprenante le module du mélange SBR/O56-ZrP06 présente un effet de renfort supérieur à celui du système SBR/P100-ZrP09 alors que sa fraction volumique en ZrP est inférieure ( $\Phi_{\text{ZrP}}=0.023$ ). En fait, l'effet de renfort n'est pas lié seulement à la fraction volumique de la charge mais il faut prendre en compte la fraction volumique globale de ZrP et d'intercalant pour réconcilier l'ensemble des résultats (fig. 178).

La figure 177 montre un déplacement de la relaxation vers les hautes températures (+ 2-3°C) pour les mélanges SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP indépendante de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant et est attribué à l'interface SBR/ZrP. Une chute du maximum de  $\tan \delta$ , d'autant plus grande que la fraction volumique totale (ZrP et intercalant) est importante, est aussi observée. Elle traduit la diminution de la fraction volumique de SBR (fig. 178)

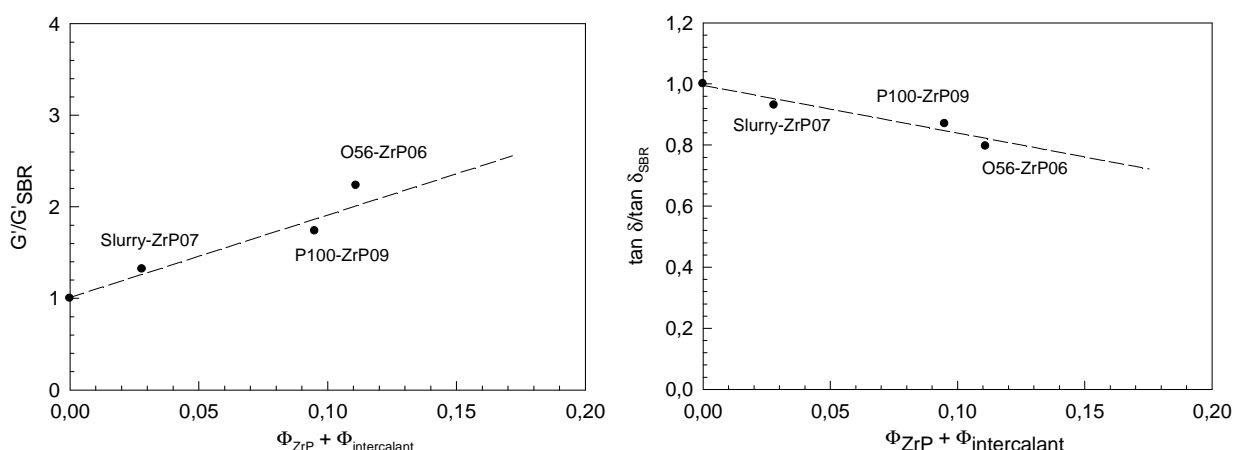


Figure 178 : Module élastique relatif (gauche) et facteur de perte relatif (droite) des mélanges à base de slurry ZrP, P100-ZrP09 et O56-ZrP06 en fonction de la fraction volumique de ZrP et de l'intercalant.

#### IV.2.10-1 Comparaison avec le modèle de Krieger-Dougherty

Krieger et Dougherty (1959) proposent un modèle qui relie le module  $G^*$  d'un mélange et la fraction volumique effective des particules minérales :

$$\frac{G'(\Phi_{\text{effective}}, T)}{G'_{\text{matrice}}(T)} = \left(1 - \frac{\Phi_{\text{effective}}}{\Phi_m}\right)^{-[\eta] \cdot \Phi_m} \quad (\text{éq. 65})$$

$\Phi_{\text{effective}}$  est la fraction volumique effective des particules minérales ( $\Phi_{\text{sphère}}$  dans le cas de particules sphériques),  $\Phi_m$  le volume de compactage maximum et  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque des particules.

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour calculer  $\Phi_m$  et  $[\eta]$  en prenant en compte l'anisotropie des charges minérales [Sun'09]. Ren et al. [Ren'00] puis Baravian et al. [Baravian'09] considèrent un modèle de sphère qui prend en compte les effets de volume exclu associés aux feuillets de charges minérales dans des systèmes dilués (fig. 179). La fraction volumique de la sphère  $\Phi_{\text{sphère}}$  est reliée à la fraction volumique de la particule  $\Phi_{\text{particule}}$  (éq. 66) et les particules effectives sont sphériques ( $\Phi_m=0.62$  et  $[\eta]=2.5$ ).

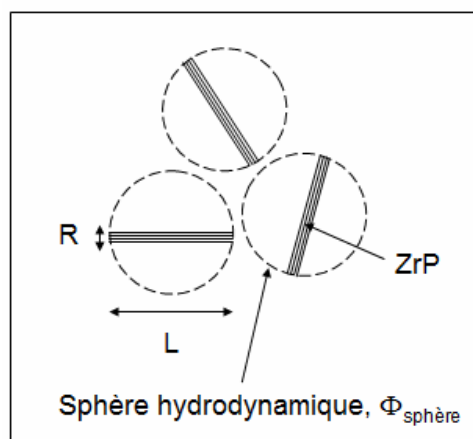


Figure 179 : Approche des sphères de volume exclu proposé par Baravian et al. [Baravian'09]

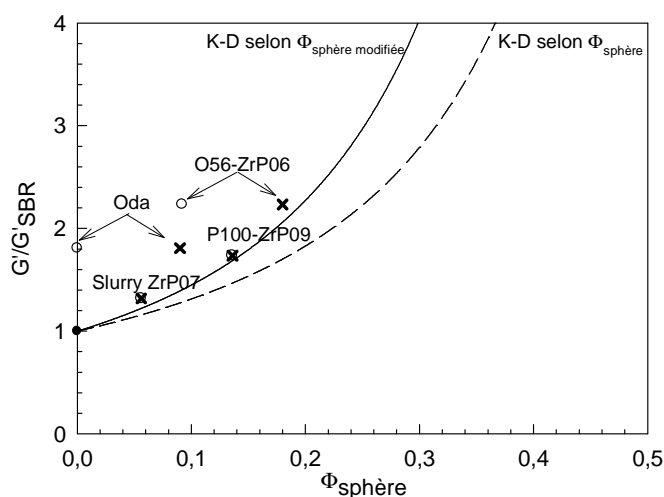
$$\Phi_{\text{sphère}} = \Phi_{\text{particule}} \cdot \frac{V_{\text{sphère}}}{V_{\text{disque}}} = \Phi_{\text{particule}} \cdot \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (L/2)^3}{\pi \cdot (L/2)^2 \cdot R} = \Phi_{\text{particule}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{L}{R} \quad (\text{éq. 66})$$

En se basant sur l'approche développée par Baravian et al. [Baravian'09], on a comparé le modèle de Krieger-Dougherty (K-D) aux valeurs expérimentales obtenues pour les mélanges en prenant la valeur du module  $G'$  à  $-20^\circ\text{C}$ . On calcule la fraction volumique des sphères en considérant une sphère de diamètre égale à la plus grande dimension du tactoïde ( $L$ ). Le facteur  $\alpha=L/R$  des tactoïdes utilisé est mesuré sur les clichés MET et on prend la fraction volumique de ZrP pour  $\Phi_{\text{particule}}$ . Les valeurs sont détaillées dans le tableau 33.

La figure 180 présente la variation du rapport  $G'/G'_{\text{SBR}}$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi_{\text{sphère}}$ . Le modèle décrit très bien les valeurs expérimentales correspondant aux mélanges SBR/sZrP07 et SBR/P100-ZrP09 en prenant  $\Phi_{\text{sphère}}$  qui démontre que la mesure du facteur de forme des tactoïdes au MET est pertinente. L'intercalant à la surface du tactoïde n'est pas différencié et est contenu dans la sphère. Dans le cas SBR/sZrP07, en absence d'intercalant, la sphère contient uniquement le tactoïde.

Echantillon	$\Phi_{\text{ZrP}}$	$\Phi_{\text{intercalant}}$	$\Phi_{\text{sphère}}$	$\Phi_{\text{sphère modifiée}}$	$G'/G'_{\text{SBR}}$	$\alpha$
SBR/slurry ZrP07	0.028	0	0.056	0.056	1.32	3
SBR/P100-ZrP09	0.034	0.061	0.136	0.136	1.73	6
SBR/O56-ZrP06	0.023	0.088	0.092	0.18	2.23	6
SBR/Oda	0	0.09	0	0.09	1.81	-

**Tableau 33 : Récapitulatif des caractéristiques des constituants des mélanges étudiés.**



**Figure 180 : Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et les modèles de K-G pour des charges minérales de forme sphérique avec (O)  $\Phi_{\text{sphère}}$ , (X)  $\Phi_{\text{sphère modifiée}}$  selon la miscibilité de l'intercalant, (- -) modèle K-D ( $\Phi_m=0.62$  et  $[\eta]=2.5$ ) et (—) K-D ( $\Phi_m=0.62$  et  $[\eta]=3.4$ ).**

La valeur associée au SBR/O56-ZrP06 dévie du modèle de K-D car à  $-20^\circ\text{C}$ , l'octadécylamine est solide et peu miscible avec le SBR. En effet, le mélange SBR/octadécylamine (SBR/Oda) avec une fraction volumique d'octadécylamine de 0.09 montre une augmentation du module à  $-20^\circ\text{C}$  quand l'octadécylamine est solide et le renfort disparaît à la fusion de l'octadécylamine (fig. 181). L'octadécylamine solide non miscible se comporte ainsi comme un renfort supplémentaire. L'ensemble des résultats peut être réconcilié en prenant en compte une  $\Phi_{\text{sphère modifiée}}$  telle que (fig. 180):

- $\Phi_{\text{sphère modifiée}} = \Phi_{\text{sphère}}$  si l'intercalant est miscible avec le SBR.
- $\Phi_{\text{sphère modifiée}} = \Phi_{\text{sphère}} + \text{intercalant}$  si l'intercalant est non miscible avec le SBR

La figure 182 présente un schéma décrivant la composition des volumes de sphère exclus pour les différentes formulations.

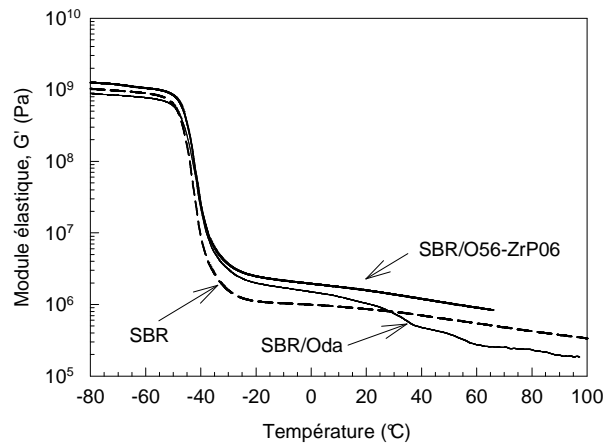


Figure 181 : Spectres du module élastique de la matrice SBR, du SBR/O56-ZrP06 et du mélange SBR/Oda.

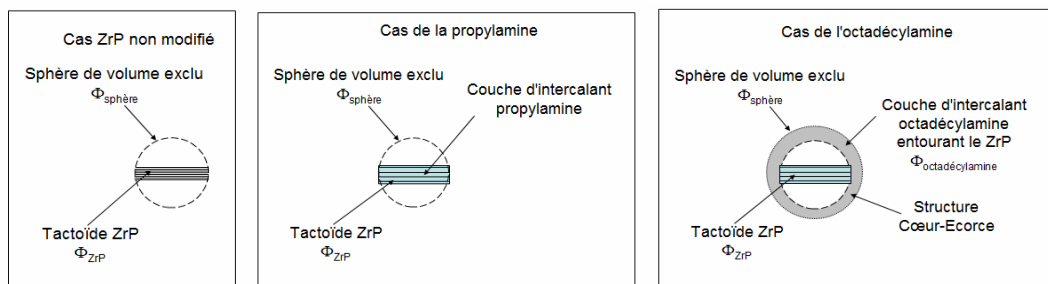


Figure 182 : Schéma décrivant la composition de la sphère de volume exclu dans le cas du ZrP non modifié, du ZrP modifié propylamine, du ZrP modifié octadécylamine et de l'octadécylamine seule.

## IV.2.10-2 Comparaison avec le modèle de Halpin-Tsai

Le comportement thermomécanique dynamique a aussi été comparé au modèle de Halpin-Tsai (H-T), qui prend en compte l'anisotropie de forme de la charge minérale et l'orientation générale. Le modèle utilise des modules élastiques différents en fonction de la sollicitation par rapport à l'orientation des feuillets :

- $G'_{//}$ , module associé à une sollicitation parallèle à l'orientation générale des feuillets.
- $G'_{\perp}$ , module associé à une sollicitation perpendiculaire à l'orientation générale des feuillets.
- $G'_{3D}$ , définit comme une contribution égale des modules  $G'_{//}$  et  $G'_{\perp}$  et associé à une absence d'orientation générale des feuillets.

Les figures 183 et 184 présentent les modules  $G'_{//}$ ,  $G'_{\perp}$  et  $G'_{3D}$  calculés à partir du modèle de Halpin-Tsai pour les systèmes avec intercalant propylamine et octadécylamine. La valeur du module de Young du ZrP est approximé par celle de l'argile (170 GPa) [Fornes'03, Wu'04].

Une étude de variabilité (150-200 GPa) ne montre pas de variation des modules selon le modèle de H-T. La fraction volumique de la phase dispersée est prise égale à la fraction volumique totale ( $\Phi_{\text{ZrP}} + \Phi_{\text{intercalant}}$ ).

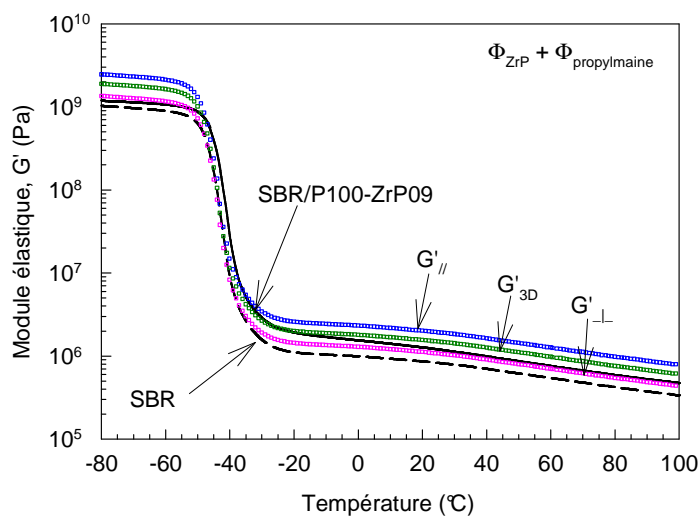


Figure 183 : Comparaison entre le spectre du module élastique SBR/P100-ZrP09 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.

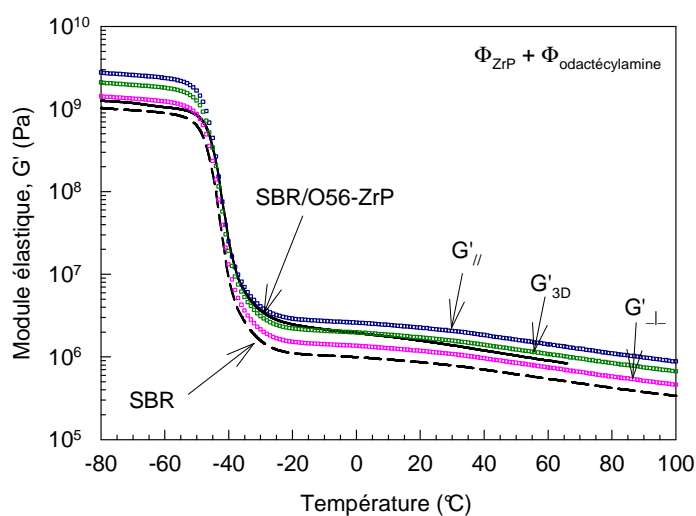


Figure 184 : Comparaison entre le spectre du module élastique SBR/O56-ZrP06 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.

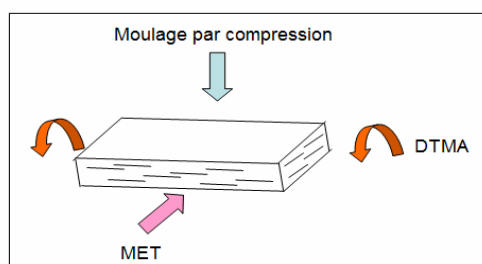


Figure 185 : Comparaison entre l'orientation possible des feuillets induite par la mise en forme des échantillons analysés en DTMA et en MET.



Le module  $G'_{//}$  surestime les valeurs expérimentales. En revanche, dans le domaine caoutchoutique, le comportement élastique des échantillons est compris entre les modules  $G'_{\perp}$  et  $G'_{3D}$ . Cela confirme que les feuillets ne présentent pas d'orientation privilégiée comme le suggéraient les images MET bien que les échantillons analysés en DMTA soient obtenus par compression, ce qui pourrait induire une orientation générale des tactoïdes comme indiqué sur la figure 185. Dans le domaine vitreux, les modules calculés selon le modèle de H-T surestiment la valeur du module élastique. L'utilisation de la fraction volumique totale (ZrP + intercalant) en prenant uniquement en compte le module d'Young du ZrP peut expliquer cet écart.

## IV.2.11 Conclusion

L'utilisation d'un ZrP organophile où les feuillets sont intercalés par des agents alkylamines a plusieurs incidences sur l'élaboration de mélanges SBR/ZrP. L'utilisation des alkylamines conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire et à une modification de l'affinité de surface des feuillets. Lors du procédé en voie fondue, on observe une dispersion homogène du ZrP sous forme de nanotactoïdes. En revanche, ni la propylamine ni l'octadécylamine n'ont permis d'obtenir une structure complètement exfoliée. Dans le cas de la propylamine, le phénomène d'intercalation des feuillets par la matrice conduit à une exfoliation partielle. Par contre, le phénomène d'intercalation des feuillets par la matrice en présence d'octadécylamine n'est pas observé en raison d'une faible miscibilité entre l'octadécylamine et le SBR. L'octadécylamine empêche la matrice d'accéder à l'espace interfoliaire.

Le mécanisme de dispersion repose sur la diminution des interactions feuillets/feuillets par la présence des molécules d'alkylamines, la fragilisation de la structure d'empilement des feuillets de ZrP et la rupture du ZrP en nanotactoïdes sous les contraintes de cisaillement durant le procédé. Les macromolécules envahissent ensuite l'espace interfoliaire par diffusion/délaminage pour aboutir à l'exfoliation des feuillets, la deuxième étape du processus n'est possible que si l'intercalant ne perturbe pas l'accès de l'espace interfoliaire à la matrice. L'ensemble ZrP et intercalant induit un effet de renforcement dont l'importance est fonction de la fraction volumique totale.

Le modèle de Kriger-Dougherty avec une approche des sphères de volume exclu introduite par Baravian et le modèle de Halpin-Tsai permettent de décrire l'effet de renforcement observé en confirmant les interprétations morphologiques.

### **IV.3 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP - Influence du procédé de mise en oeuvre**

La partie précédente a montré que la modification de l'organophilie du ZrP induit un effet sur la dispersion avec l'obtention de nanotactoïdes dispersés de manière homogène. L'ajout d'un intercalant organique fragilise les agglomérats de ZrP en diminuant les interactions feuillet/feuillet. Durant le procédé, les forces hydrodynamiques ont permis de casser ces agglomérats pour donner ces nanotactoïdes. En revanche, la taille de l'intercalant alkylamine va jouer un rôle dans la diffusion des chaînes de la matrice SBR dans l'espace interfoliaire. Cependant, le processus de diffusion reste limité.

Dans cette partie, nous allons voir la possibilité d'améliorer la diffusion du SBR et l'intercalation des chaînes dans l'espace interfoliaire au moyen de divers outils de transformation générant des écoulements plus ou moins complexes sur des formulations témoins SBR/P100-ZrP et SBR/O56-ZrP étudiés dans la partie IV.2 et obtenues en mélangeur interne.

#### **IV.3.1 Procédés de mélanges utilisés et caractérisation des écoulements**

L'étude comprend cinq procédés : le mélangeur interne (M.I.), le micro-compounder bi-vis (Minilab), un rhéomètre capillaire avec un convergent et un filtre (convergent capillaire), un mélangeur statique à piston (RMX) et un mélangeur à cylindre (MC). Les mélanges sont précisés dans le tableau 34. Parmi ceux-ci, certains permettent de générer des contraintes de nature élongationnelle.

Outils	Remarques	Références	Température (°C)	Temps (min)
M.I.	-	Témoin	-	-
M.I.	-	MI50	110	50
Minilab	Extrusion	Minilab	80	20
Capillaire/Filtre	1 passage	Cap1	100	< 1
	4 passages	Cap4	100	< 1
RMX	25 cycles	RMX25	~ 130	43
	80 cycles	RMX25	~ 130	150
MC	50 passes	MC50	50	~ 1

**Tableau 34 : Récapitulatif des échantillons réalisés dans cette étude.**

#### IV.3.1.1 Mélangeur interne et micro-compounder Bi-vis

Le mélangeur interne et le micro-compounder sont des outils qui génèrent principalement des écoulements de cisaillement. Dans le cas du mélangeur interne, La vitesse des rotors est fixée à 80 trs/min ( $\dot{\gamma} = 45 \text{ s}^{-1}$ ), le temps de mélangeage est de 50 min à 110°C alors que dans le micro-compounder, l'échantillon est repris en mode extrusion. La vitesse des vis est fixée à 80 trs/min ( $\dot{\gamma} = 46 \text{ s}^{-1}$ ), le temps de mélangeage est de 20 min à 80°C.

#### IV.3.1.2 Rhéomètre capillaire et convergent avec filtre

En rhéométrie capillaire avec convergent, les expérimentations sont menées en présence d'un filtre avec 1 ou 4 passages avec une vitesse constante du piston de  $0.47 \text{ mm.s}^{-1}$ . La température d'extrusion est de 100 °C. La filière utilisé est cylindrique de longueur 10 mm, de diamètre 2 mm ( $L/D = 5$ ). Les grandeurs caractéristiques de l'écoulement sont calculées et regroupées dans le tableau 35.

D'après les résultats obtenus, en absence de filtre, l'écoulement est caractérisé par une contribution de cisaillement ( $\dot{\gamma}_p = 58 \text{ s}^{-1}$  et  $\tau_p = 0.4 \text{ MPa}$ ) et une contribution élongationnelle ( $\dot{\epsilon} = 24 \text{ s}^{-1}$  et  $\sigma_E = 0.4 \text{ MPa}$ ). En revanche, la pose d'un filtre modifie l'écoulement avec une contribution élongationnelle qui disparaît au profit d'une composante en cisaillement avec une intensité plus importante ( $\dot{\gamma}_p = 3300 \text{ s}^{-1}$  et  $\tau_p = 4 \text{ MPa}$ ).

	$\Delta P_{\text{mesurée}}$ (MPa)	$\Delta P_c$ (MPa)	$\dot{\gamma}_p$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_p$ (MPa)	$\Delta P_e$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	t (s)
Sans filtre	8.7	8	58	0.4	0.7	0.4	24	1

	$\Delta P'_{\text{mesurée}}$ (MPa)	$\Delta P_c$ (MPa)	$\Delta P'_c$ (MPa)	$\dot{\gamma}'_p$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau'_p$ (MPa)	$\Delta P'_e$ (MPa)	$\sigma'_E$ (MPa)	$\dot{\epsilon}'$ (s <sup>-1</sup> )	t (s)
Avec filtre	12.7	8	5	3300	4	≈ 0	≈ 0	0	1

**Tableau 35 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques de l'écoulement dans le convergent capillaire en présence et en absence de filtre.**

### IV.3.1.3 RMX

Les échantillons sont introduits dans l'une des chambres du mélangeur. Les expérimentations sont effectuées à 110°C. Deux séries pour chaque échantillon sont réalisées : Le mélange est sorti du RMX au bout de 25 cycles ou au bout de 80 cycles. En raison de la viscosité importante de la matrice SBR et du fonctionnement adiabatique du mélangeur, plusieurs paramètres doivent être pris en compte. On estime l'écart de température à + 15-20°C à cause de la dissipation visqueuse de la matrice. Pour atténuer cet écart et laisser le mélange revenir à l'équilibre thermique, une pause de 10 min est prise tous les 5 cycles. D'autre part, un test préliminaire est réalisé pour estimer le débit volumique maximal de consigne permis par le l'appareillage. Ensuite on mesure les temps de cycle pour en déduire un débit volumique effectif. Les caractéristiques de fonctionnement de l'appareil sont détaillées dans le tableau 36.

Paramètres	SBR/P100-ZrP		SBR/O56-ZrP	
Nbres de cycles	25	80	25	80
Masse matière (g)	42.1	42.1	42.1	42.1
Volume (cm <sup>3</sup> )	45.3	45.3	45.3	45.3
Température consigne (°C)	110	110	110	110
Débit consigne (cm <sup>3</sup> /s)	60	60	60	60
Temps de cycle moyen (s)	6.30	6.54	6.12	6.19
Débit mesuré (cm <sup>3</sup> /s)	14.37	13.84	14.80	14.64
Vitesse piston (cm/s)	2.03	1.96	2.09	2.07

**Tableau 36 : Récapitulatif des paramètres du procédé dans l'élaboration des mélanges étudiés dans le RMX.**

Pour un indice de pseudo-plasticité  $n$  égal à 0.46 (140°C), les caractéristiques associées à l'écoulement sont calculées et résumées dans le tableau 37.

	Nbres cycles	$\dot{\gamma}_p$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	Temps de séjour total convergent (min)	Temps de séjour dans le RMX (min)
SBR/P100-ZrP	25	2956	19.7	1	43
	80	2850	19.0	3	150
SBR/O56-ZrP	25	3045	20.3	1	43
	80	3011	20.1	3	150

**Tableau 37 : Récapitulatif des caractéristiques de l'écoulement dans le mélangeur RMX.**

Les résultats obtenus montrent que le RMX présente un gradient de cisaillement proche de celui obtenu dans le convergent capillaire. Par contre, on retrouve un taux d'élongation de 20 s<sup>-1</sup> qu'on ne retrouve pas dans le convergent capillaire. Le RMX se différencie également par un temps de séjour assez important grâce à l'importance du nombre de cycles effectués au contraire du rhéomètre capillaire utilisé comme convergent capillaire.

#### IV.3.1.4 Mélangeur ouvert à cylindres

Les échantillons sont repris au mélangeur à cylindres. L'entrefer est réglé à 0.2 cm. La température des cylindres est régulée à 50°C et leur vitesse est réglée 15 trs/min. Chaque échantillon est passé à 50 reprises entre les cylindres. Les caractéristiques associées à l'écoulement sont détaillées dans le tableau 38.

$ x_H $ (cm)	H (cm)	$ x^* $ (cm)	$h^*$ (cm)	$\dot{\gamma}_p$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	Temps séjour estimé (min)
3.48	1.18	0.25	0.122	460	7.9	1

**Tableau 38 : Caractéristiques de l'écoulement dans le mélangeur à cylindres.**

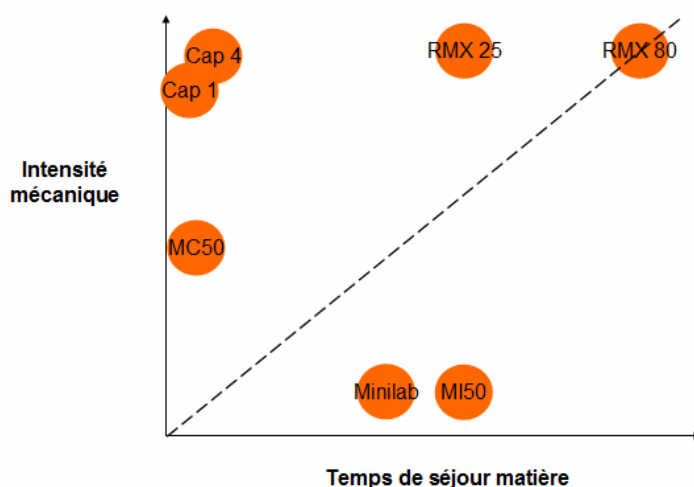
Les résultats montrent que le gradient de cisaillement généré dans le mélangeur à cylindre est inférieur à ceux générés dans le convergent capillaire et le RMX. Par contre, il est supérieur à ceux générés dans le mélangeur interne et le micro-compounder. De même, le taux d'élongation généré est également inférieur à celui produit dans le RMX. Le temps de séjour de l'échantillon est extrêmement court.

### IV.3.1.5 Comparaison

Les outils de mise en œuvre sont comparés en fonction du gradient de cisaillement, du taux d'élongation généré et du temps de séjour de la matière dans le tableau 39. En fonction de ces critères, on a classé les outils suivant l'intensité mécanique et le temps de séjour (fig. 186).

Outils	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	Temps de séjour (min)
M.I50	45	-	50
Minilab	46	-	20
Capillaire 1	3300	-	< 1
Capillaire 4	3300	-	< 1
RMX 25	3000	20	43
RMX 80	3000	20	150
MC50	460	8	~ 1

**Tableau 39 : Comparaison des caractéristiques d'écoulement en fonction de l'intensité mécanique générée et du temps de séjour de la matière dans le procédé.**



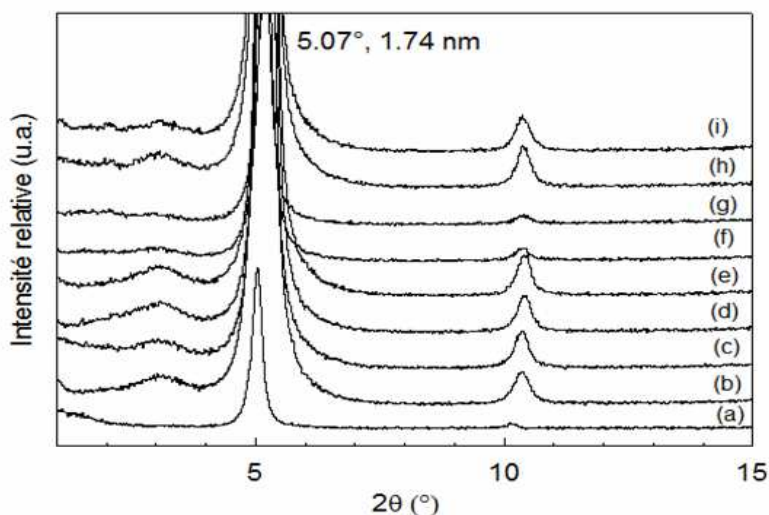
**Figure 186 : Comparaison des caractéristiques d'écoulement en fonction de l'intensité mécanique générée et du temps de séjour de la matière dans le procédé.**

### IV.3.2 Espace interfoliaire

Les spectres DRX des échantillons de la série SBR/P100-ZrP sont représentés sur la figure 187 ainsi que ceux du P100-ZrP et de l'échantillon témoin. Malgré le large éventail des procédés de mise en œuvre utilisés, l'ensemble des spectres présente un pic majeur de diffraction (5.07°), caractéristique de l'intercalation du ZrP par la propylamine à 100% de la

CEC. Le processus d'intercalation du ZrP par la matrice SBR est limité quel que soit le cycle mécanique. Ce pic correspond à un angle légèrement supérieur à celui pour P100-ZrP et peut être expliqué par un début de dégradation de la propylamine qui engendre une diminution de la distance interfoliaire.

Une population de feuillets voit sa distance interfoliaire s'agrandir, en passant de 1.74 nm à 3 nm, par pénétration de la matrice entre les feuillets durant le processus de mise en œuvre au mélangeur interne. Cette population de feuillets est associée au pic de DRX à  $3^\circ$  visible sur la figure 187 et est absente sur le spectre du P100-ZrP. Elle apparaît avec la même intensité sur les spectres DRX des échantillons Cap1, Cap4, Minilab et MC50 et cette population de feuillets n'est pas modifiée durant le second procédé. Par contre, pour les autres procédés, le pic est plus faible (MI50) ou a disparu (RMX). On peut avancer deux interprétations. Dans la première, l'espace interfoliaire de la population de feuillets ZrP intercalés par le SBR a encore augmenté suite au second procédé durant lequel les chaînes ont progressé dans leur diffusion, la distance est devenue tellement importante qu'elle n'est plus détectable par DRX (supérieure à 8.8 nm soit un angle inférieur à  $1^\circ$ ). L'autre explication possible est une dégradation de la propylamine durant le procédé avec diminution de l'espace entre les feuillets. Dans ce cas, le pic peut être masqué par le pic principal à  $5.07^\circ$ .

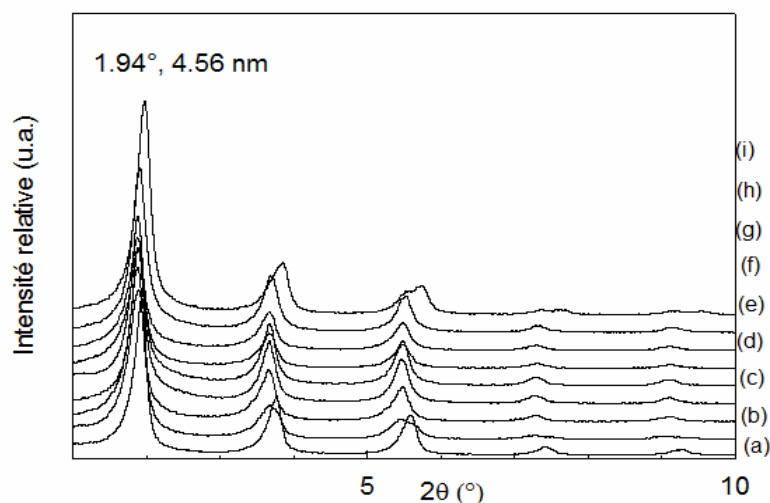


**Figure 187 : Spectres DRX (a) du P100-ZrP et des mélanges SBR/P100-ZrP09 (b) échantillon témoin, (c) MI50, (d) Cap1, (e) Cap4, (f) RMX25, (g) RMX80, (h) Minilab, (i) MC50.**

La figure 188 présente les spectres DRX pour les échantillons de la série SBR/O56-ZrP avec le spectre du O56-ZrP et de l'échantillon témoin. L'ensemble des échantillons présente un pic principal pour 4.56 nm qui correspond à l'intercalation du ZrP par l'octadécylamine. La majorité des feuillets conservent cette distance interfoliaire. Une légère



diminution de l'espace interfoliaire est visible pour les échantillons Minilab et MC50 liée à un début de dégradation de l'octadécylamine.



**Figure 188 :** Spectres DRX (a) du O56-ZrP et des mélanges SBR/O56-ZrP06 (b) échantillon témoin, (c) MI50, (d) Cap1, (e) Cap4, (f) RMX25, (g) RMX80, (h) Minilab, (i) MC50.

### IV.3.3 Morphologies

Les morphologies des échantillons et l'état de dispersion pour la série P100-ZrP sont présentés sur la figure 189. A faible grossissement, l'ensemble des échantillons présente un état de dispersion similaire à celui de l'échantillon témoin SBR/P100-ZrP avec la présence de nanotactoides contenant plusieurs feuillets regroupés en accord avec les analyses DRX (prédominance de feuillets non intercalés par le SBR). En revanche à fort grossissement, on observe de manière distincte un effet d'intercalation des feuillets par la matrice pour tous les procédés en reprise de l'échantillon témoin. Ce processus déjà visible sur l'échantillon témoin est évident sur les échantillons repris.

Le doute sur l'existence du pic DRX à 3° (3 nm) est levé : il y a élargissement de la distance interfoliaire. Les distances mesurées sur les images sont en effet dans certains cas supérieures à 8 nm et donc non détectable par DRX.

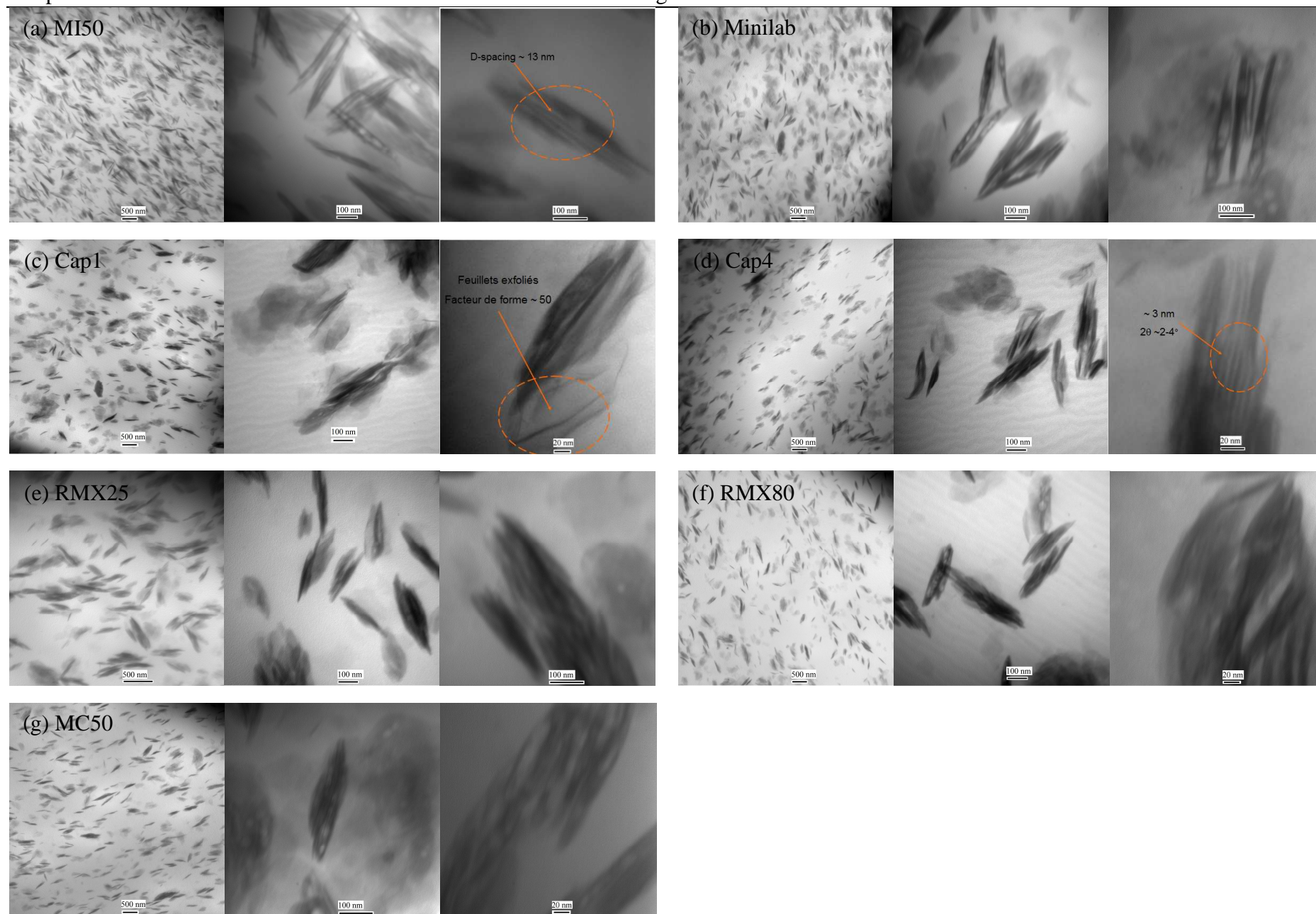


Figure 189 : Image MET de la série SBR/P100-ZrP09 avec les différents procédés de mise en œuvre.

Une mesure de la distribution des dimensions des nanotactoïdes réalisée par analyse d'image (100 nanotactoïdes) a donné les résultats de la figure 190 et du tableau 40. L'analyse de la distribution de la longueur pour l'échantillon témoin a montré que 60% des tactoïdes présentaient une longueur comprise entre 200 et 400 nm.

	Longueur L (nm)			Epaisseur R (nm)			Facteur de forme		
	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.
SBR/P100-ZrP (témoin)	336	107	679	64	36	179	6	3	16
MI50	326	143	858	48	36	107	7	2	17
Cap1	366	107	750	72	36	214	6	3	14
Cap4	348	143	890	55	36	143	7	3	25
RMX25	302	107	680	56	36	360	6	1	15
RMX80	307	143	571	48	36	107	7	3	13
Minilab	346	179	890	62	36	214	6	2	18
MC50	379	143	1000	62	36	179	7	2	16

**Tableau 40 : Récapitulatif des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes mesurés par MET pour les échantillons de la série SBR/P100-ZrP09 pour les différents types de procédé.**

L'échantillon MC50 ne présente pas la même distribution que les autres échantillons traduisant l'efficacité limitée de l'outil à cylindre.

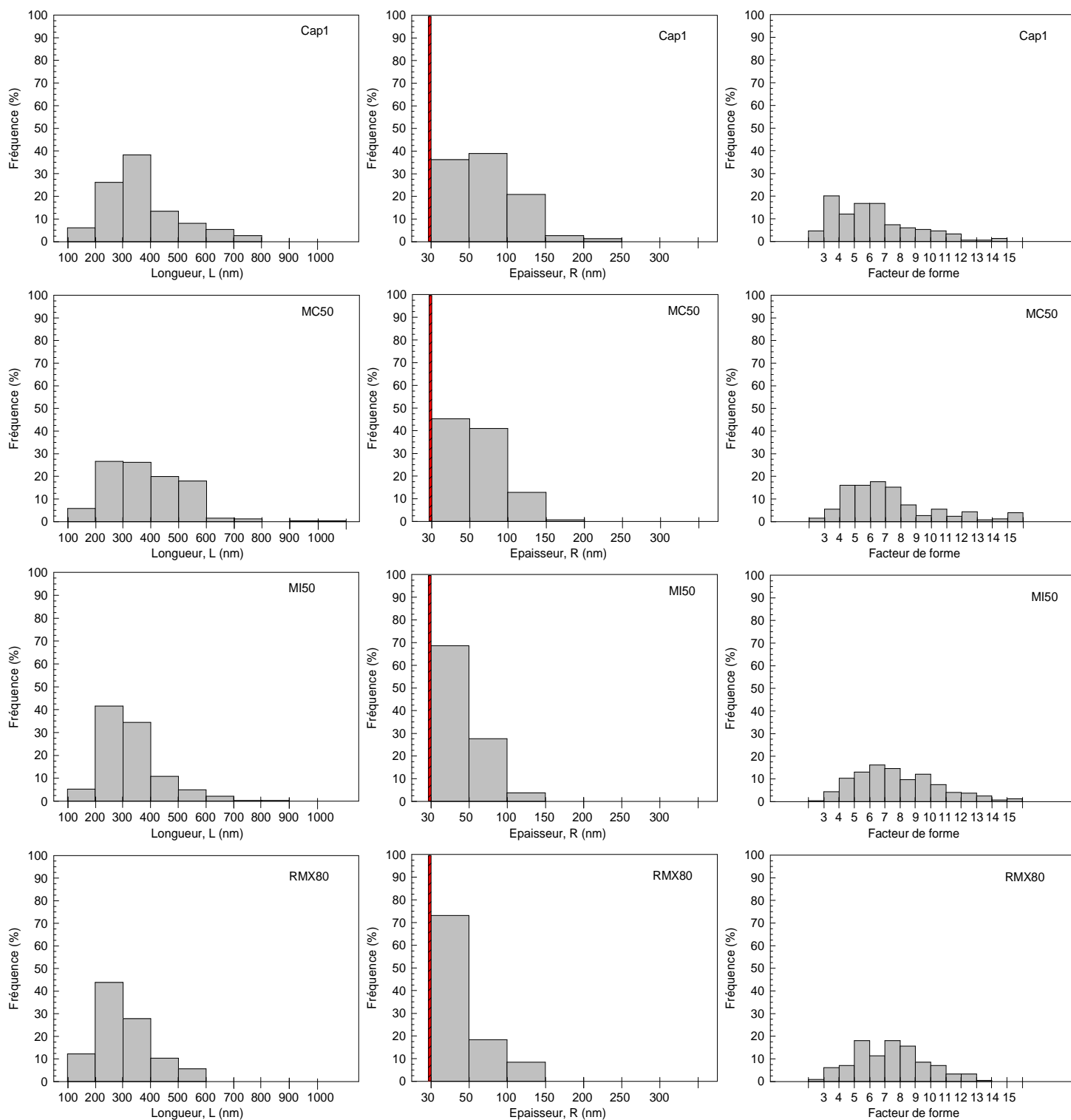
La population de longueur comprise entre 200 et 300 nm augmente de manière significative (> 40%) pour les échantillons MI50 et RMX alors que c'est la population de longueur comprise entre 300 et 400 nm qui est augmentée dans le cas des mélanges Cap et Minilab.

Le second passage dans un outil de transformation réduit de manière notable l'épaisseur des tactoïdes avec un accroissement de la population d'épaisseur inférieure à 50 nm à l'exception des échantillons Cap1 et MC50 pour lesquels le temps de séjour est petit.

Les échantillons MI50, RMX se distinguent par une forte prédominance d'une population de tactoïdes avec une épaisseur inférieure à 50 nm (> 60%). Dans le cas du RMX, l'élévation du nombre de cycles et donc du temps de séjour accroît cette population de 60 à 70%.

La combinaison d'un effort mécanique et de temps de séjour long de la matière est donc favorable. Pour ces échantillons, l'amélioration est significative avec une prédominance de tactoïdes (> 70% de la population) avec 15 à 20 feuillets unitaires.

L'analyse de la distribution du facteur de forme des tactoïdes montre un léger déplacement de la distribution vers de plus grands facteurs de forme avec l'émergence d'une population de tactoïdes avec un facteur de forme supérieur à 10, conséquence d'une réduction plus importante de l'épaisseur. L'amélioration du facteur de forme reste limité par l'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice.



**Figure 190 : Courbe de distribution des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes de la série SBR/P100-ZrP09 pour les mélanges Cap1, MC50, MI50 et RMX80.**

Les résultats montrent que malgré l'effet limité de l'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice, le passage par une seconde étape de mise en œuvre permet d'améliorer le processus d'intercalation/exfoliation des feuillets si on apporte une combinaison entre effort mécanique et un temps de séjour long pour favoriser la diffusion de la matrice entre les feuillets et la séparation par délaminage.

La figures 191 présentent les images MET des échantillons obtenus avec le SBR/O56-ZrP. Quelle que soit la nature de l'outil de mélange utilisé en reprise, la morphologie et l'état de dispersion des nanotactoïdes ne semblent pas avoir évolué. L'observation des tactoïdes à fort grandissement permet de visualiser l'espace interfoliaire, d'une valeur comprise entre 3 et 4 nm sans accroissement par rapport à l'échantillon témoin. De plus contrairement au cas de la propylamine, aux extrémités des tactoïdes, l'écartement local de l'espace entre les feuillets n'est pas visible prouvant l'absence de diffusion de la matrice. Ces observations montrent bien l'effet négatif de l'octadécylamine pour l'accès du SBR à l'espace interfoliaire.

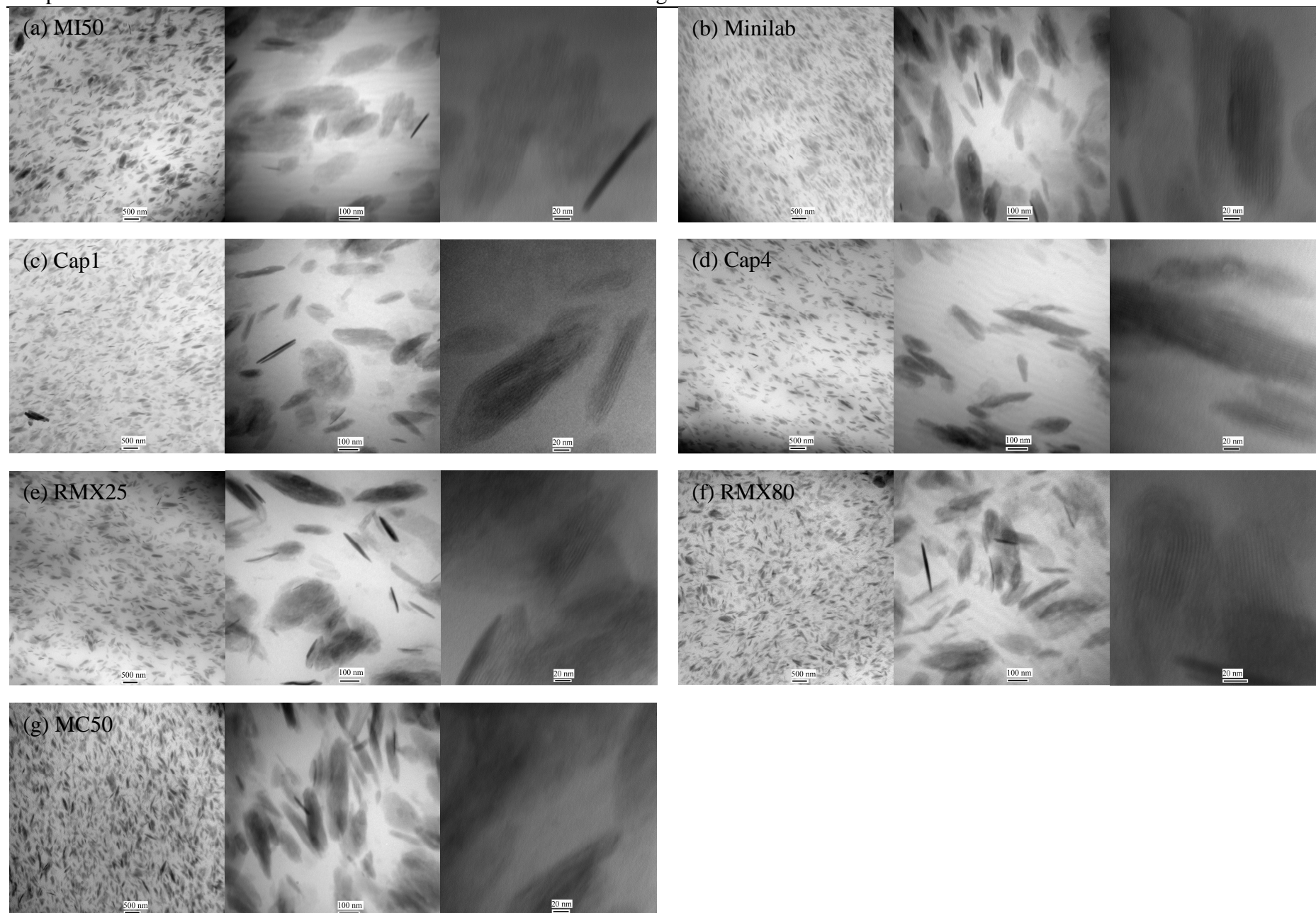


Figure 191 : Image MET de la série SBR/O56-ZrP06 avec les différents procédés de mise en œuvre.



## IV 3.4 Comportement thermomécanique des mélanges

Le module élastique des échantillons MI50, Cap4, RMX80, Minilab et MC50 de la série P100-ZrP est présenté sur la figure 192 ainsi que celui de la matrice SBR et de l'échantillon témoin. L'effet de renfort est le même pour tous les échantillons SBR/P100-ZrP. Le processus d'intercalation/exfoliation visible avec le MET n'est pas suffisamment important pour modifier le comportement mécanique global des mélanges. La même tendance est observée sur les échantillons de la série O56-ZrP.

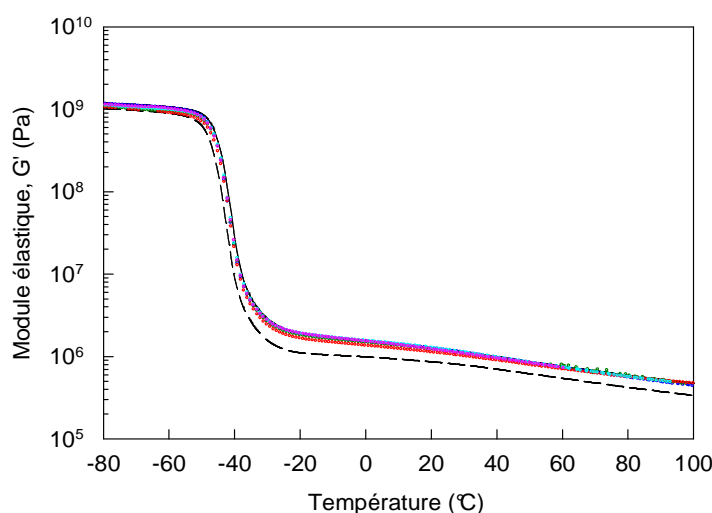


Figure 192 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour le mélange SBR/P100-ZrP09 avec les procédés MI50, Cap4, RMX80, Minilab et MC50.

## IV.3.5 Conclusion

L'apport d'une étape de reprise d'un mélange SBR/ZrP dans un procédé fondu apporte des modifications de l'état final de dispersion du ZrP intercalé propylamine. L'exfoliation totale en feuillets unitaires n'est pas atteinte. Dans le cas de l'octadécylamine, il n'y a pas d'évolution de l'état de dispersion des nanotactoides en raison d'une absence d'affinité SBR/octadécylamine qui empêche la matrice de pénétrer l'espace interfoliaire. Dans le cas de la propylamine, le second passage apporte une variation visible dans l'état de dispersion des nanotactoides de ZrP. La combinaison entre effort mécanique intense et long temps de séjour favorise la diffusion du SBR dans l'espace interfoliaire à partir des extrémités du tactoïdes vers l'intérieur, amenant à l'exfoliation des feuillets par intercalation/délaminage.

## IV.4 Effet de l'intercalation de cations organiques sur l'élaboration de nanocomposites SBR/ZrP - Influence du taux d'intercalant

La modification du ZrP par un intercalant propylamine à 100% de la CEC a engendré un profond changement de la morphologie et de l'état de dispersion du ZrP dans la matrice SBR.

Or il n'est pas sur qu'il faille atteindre un tel taux d'échange, qui augmente la difficulté du procédé, pour observer cet état de dispersion. On a donc étudié des mélanges SBR/ZrP avec du ZrP/propylamine à différents taux d'échange de la CEC.

### IV.4.1 Intercalation du ZrP par la propylamine à différents taux de CEC

Plusieurs échantillons sont réalisés avec une quantité de propylamine à 19, 40 et 100% de la CEC. La CEC du ZrP est estimée à 8 mmol/g<sub>ZrP</sub>. Les équations 66 et 67 permettent de déterminer le rapport massique de propylamine/ZrP à introduire en fonction du taux de CEC désiré et le rapport volumique.

$$m_{\text{propylamine/g}_{\text{ZrP}}} = M_{\text{propylamine}} \cdot X \cdot \text{CEC} \quad (\text{éq. 67})$$

$$V_{\text{propylamine/cm}^3_{\text{ZrP}}} = m_{\text{propylamine/g}_{\text{ZrP}}} \cdot \frac{\rho_{\text{ZrP}}}{\rho_{\text{propylamine}}} \quad (\text{éq. 68})$$

Où  $M_{\text{propylamine}}$  est la masse molaire (59 g/mol), X est le pourcentage de CEC désiré. CEC est la capacité d'échange cationique du ZrP (8 mmol/g<sub>ZrP</sub>). Le tableau 41 donne le rapport massique de propylamine à introduire pour les taux de CEC visée ainsi que le rapport volumique de propylamine présent.

	Equivalent molaire (mmol/g <sub>ZrP</sub> )	Rapport massique propylamine (g/g <sub>ZrP</sub> )	Rapport volumique propylamine (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> <sub>ZrP</sub> )
P19-ZrP	1.5	0.09	0.34
P40-ZrP	3.2	0.19	0.71
P100-ZrP	8.0	0.48	1.78

**Tableau 41 : Récapitulatif du taux d'échange et des rapports massiques et volumiques.**



## IV.4.2 Espace interfoliaire des gels aqueux PX-ZrP

La figure 193 présente les spectres DRX des slurries ZrP, P19-ZrP, P40-ZrP et P100-ZrP. Le P19-ZrP présente un pic de diffraction pour  $2\theta$  égale à  $8.50^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de 1.04 nm, accrue de 0.3 nm par rapport au slurry ZrP. La totalité du ZrP n'a pas été intercalé par la propylamine à 19% de la CEC puisque on observe un faible pic vers  $11.65^\circ$  (0.76 nm). Lorsqu'on augmente le taux d'échange à 40% de la CEC, l'espace interfoliaire s'agrandit avec une distance mesurée à 1.70 nm ( $5.19^\circ$ ). Enfin lorsque la totalité du taux d'échange est atteinte, l'espace interfoliaire atteint 1.74 nm. Ces résultats concordent avec ceux de Dal Pont et al. [Dal Pont'10] et de MacLachlan et al. [MacLachlan'92]. Les différentes distances interfoliaires correspondent à différents états de structuration et de conformation des molécules de propylamine dans l'espace interfoliaire [MacLachlan'92].

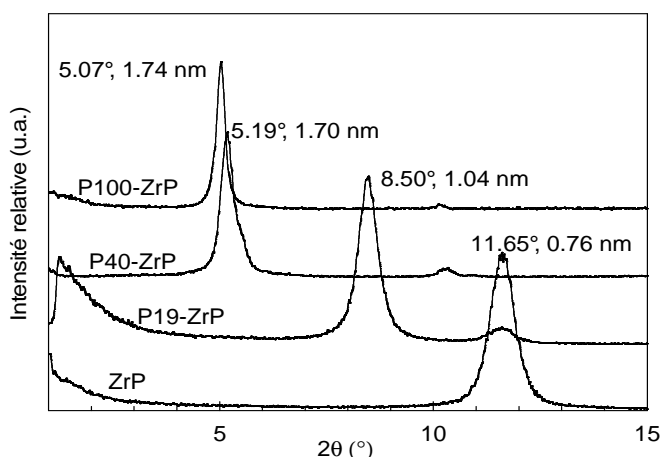


Figure 193 : Spectres DRX du slurry ZrP, du P19-ZrP, du P40-ZrP et du P100-ZrP

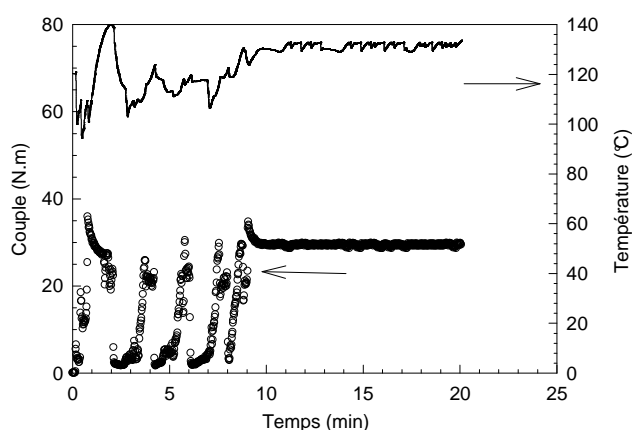
### IV.4.3 Mélanges avec la matrice SBR

L'élaboration des mélanges se fait au mélangeur interne. Le protocole précédemment utilisé présentait une phase de mélangeage inefficace liée à la coexistence d'une grande quantité de phase aqueuse avec le SBR. L'ajout fractionné de la phase aqueuse dans le SBR à 120°C a été utilisé (protocole 2). La quantité de matière totale utilisée est déterminée afin d'occuper 70% du volume de la chambre à la fin du mélangeage en absence d'eau. L'utilisation de ce protocole permet de minimiser le volume de la phase aqueuse à chaque instant par rapport à celui de la phase SBR dans le système. Les conditions de mélangeage sont rapportées dans le tableau 42. Par ailleurs, des mélanges avec des taux élevés de ZrP (> 25%) ont été réalisés.

Références échantillons	Remplissage final (%)	Vitesse rotation ( $\text{min}^{-1}$ )	Teneur en ZrP (%)
SBR/P19-ZrP09	70	80	9
SBR/P19-ZrP28	70	80	28
SBR/P100-ZrP26	70	80	26
SBR/P40-ZrP02	70	80	2.6

**Tableau 42 : Récapitulatif des paramètres de mélangeage des systèmes étudiés.**

La figure 194 présente un exemple d'évolution du couple et de la température en fonction du temps de mélangeage, on observe la présence de plusieurs chutes du couple correspondant aux introductions successives du ZrP modifié en phase aqueuse. A chaque introduction, le couple remonte lors de l'évaporation de l'eau.



**Figure 194 : Exemple de courbe décrivant le couple et la température en fonction du temps de mélangeage (mélange SBR/P19-ZrP09).**

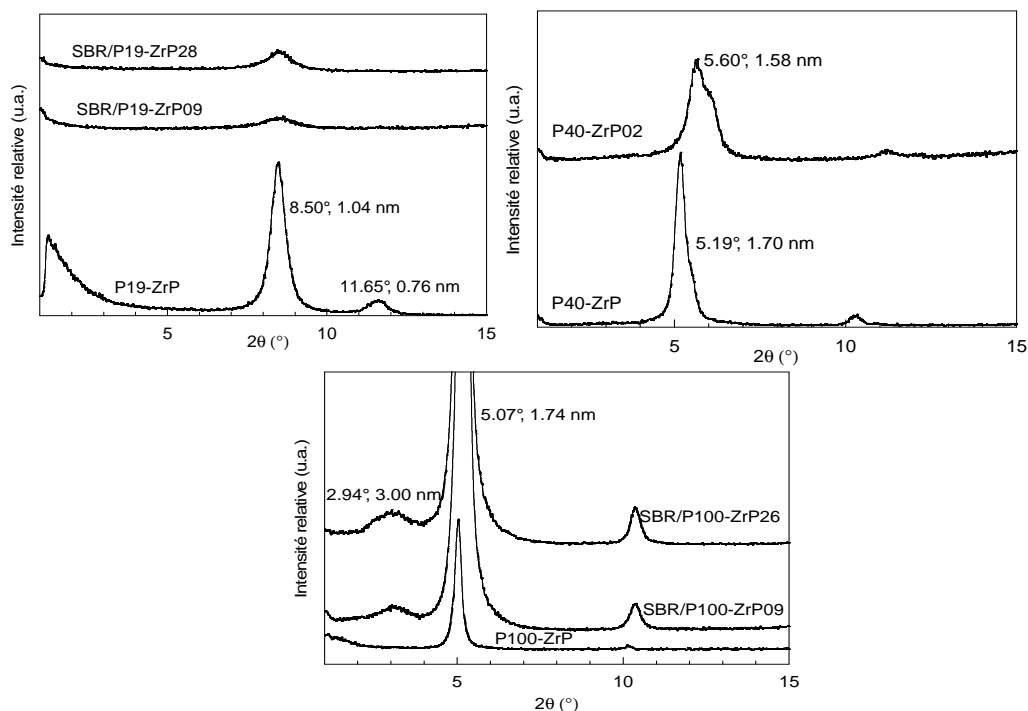
Le tableau 43 regroupe les fractions massiques et volumiques pour les différents constituants de chaque mélange.

Références échantillons	$W_{\text{ZrP}}$ (%)	$W_{\text{propylamine}}$ (%)	$\Phi_{\text{ZrP}}$	$\Phi_{\text{propylamine}}$
SBR/P19-ZrP09	9	0.81	0.033	0.011
SBR/P19-ZrP28	28	2.52	0.116	0.040
SBR/P40-ZrP02	2.6	0.494	0.009	0.006
SBR/P100-ZrP26	26	12.48	0.103	0.187

**Tableau 43 : Récapitulatif de la composition des constituants dans les mélanges étudiés.**

#### IV.4.4 Distance interfoliaire des mélanges SBR/PX-ZrP

La figure 195 présente les spectres DRX des échantillons SBR/P19-ZrP, SBR/P40-ZrP et SBR/P100-ZrP avec également les spectres DRX des PX-ZrP en phase aqueuse. Les mélanges présentent le même espace interfoliaire que les PX-ZrP en phase aqueuse. S'il n'y a pas d'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice durant le procédé, on note une réduction de l'espace interfoliaire dans le cas du SBR/P40-ZrP (1.58 nm contre 1.70 nm pour le P40-ZrP en phase aqueuse) et un pic caractérisant une distance interfoliaire de 3 nm pour l'échantillon SBR/P100-ZrP26.



**Figure 195 : Spectres DRX du P19-ZrP, P40-ZrP, P100-ZrP et des mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.**

### IV.4.5 Morphologies et état de dispersion du ZrP

La figure 196 présente les morphologies et l'état de dispersion dans les échantillons SBR/P19-ZrP, SBR/P40-ZrP et SBR/P100-ZrP26. On distingue clairement des différences au niveau de l'état de dispersion en fonction du taux de CEC utilisé.

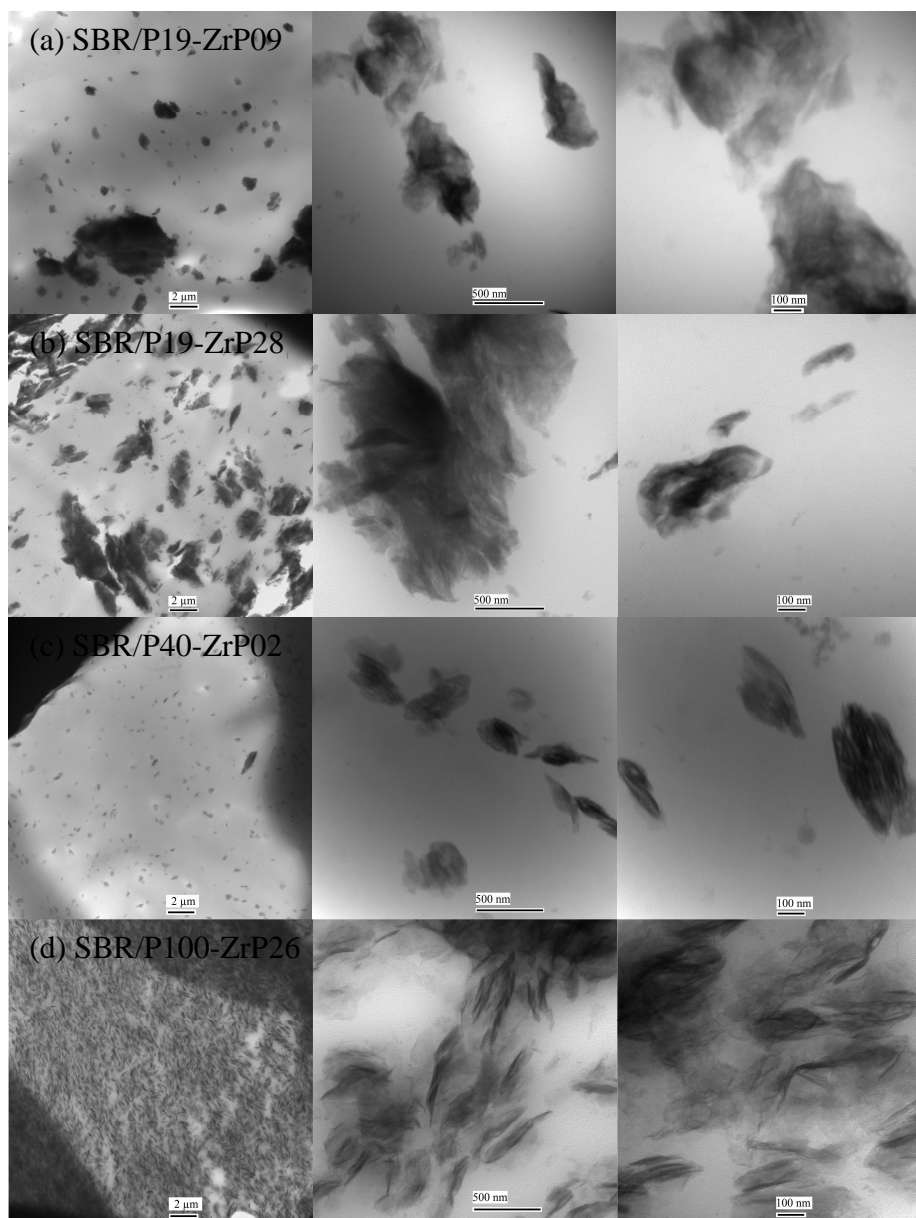


Figure 196 : Image MET des mélanges (a) SBR/P19-ZrP09, (b) SBR/P19-ZrP28, (c) SBR/P40-ZrP02, (d) SBR/P100-ZrP26.

A 19% d'échange, on observe des amas d'agglomérats de taille supérieure au micron. A 40% d'échange, on observe une dispersion de tactoïdes de taille nanométrique et l'absence d'agglomérats de ZrP. A fort grossissement, la morphologie se rapproche de celle des systèmes à 100% de la CEC. Enfin à 100% de la capacité d'échange cationique, on observe

une dispersion homogène de nanotactoïdes. A fort grandissement, on perçoit des zones d'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice et des zones d'exfoliation. Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'atteindre 100% CEC avec la propylamine pour optimiser l'état de dispersion du ZrP dans la matrice.

#### IV.4.6 Comportement thermomécanique des mélanges

Les spectres des modules élastique, de perte et le facteur de perte sont représentés sur la figure 197. A l'exception des échantillons SBR/P19-ZrP09 (hétérogénéité de dispersion) et SBR/P40-ZrP02 (faible fraction volumique), on observe un effet de renfort sur le module élastique.

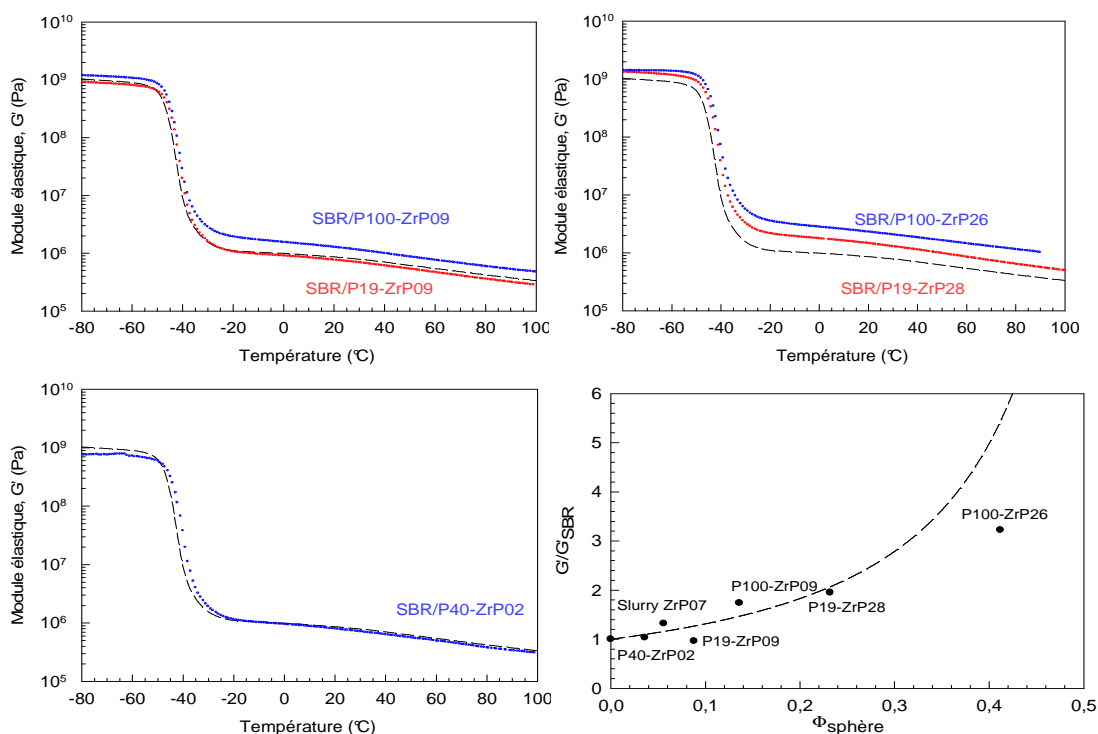


Figure 197 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.

Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et la prédiction du modèle de K-D selon l'approche de Baravian et al. [Baravian'09].

L'effet de renforcement du système SBR/P100-ZrP26 est supérieur à celui observé dans le système SBR/P19-ZrP28 du fait d'une fraction volumique totale supérieure. Sur le graphe présentant le rapport  $G'/G_{SBR}$  à -20°C en fonction de la fraction volumique des sphères selon le modèle K-D par l'approche des sphères de volumes exclus développé dans la partie IV.2.10-1, les valeurs expérimentales aux différents taux d'intercalation sont bien

décrites par le modèle utilisé à l'exception du système SBR/P100-ZrP très fortement concentré. Dans ce cas, les distances entre les tactoïdes sont réduites et l'approche des sphères n'est plus valable, Baravian et al. [Baravian'09] propose dès lors de remplacer la sphère entourant le tactoïde par un sphéroïde.

Un déplacement du maximum de  $G''$  et de  $\tan \delta$  vers les hautes températures (+ 2-3°C) est observé (fig. 198). Ce déplacement est identique pour tous les échantillons quelle que soit la fraction volumique de ZrP, de propylamine ou totale. Il est uniquement lié à la présence de ZrP dans le système. La chute de l'amplitude du facteur de perte est liée à la fraction volumique de SBR qui relaxe (fig. 199).

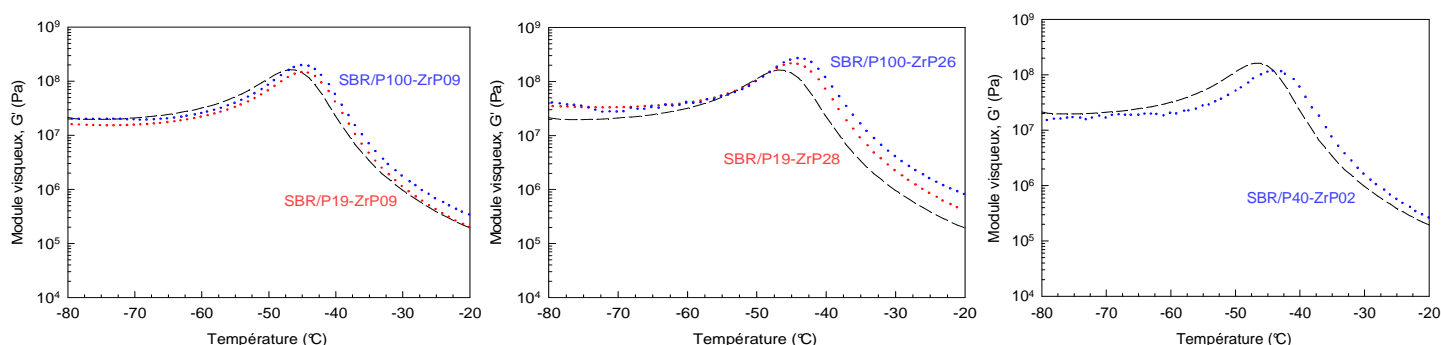


Figure 198 : Spectres du module visqueux en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26.

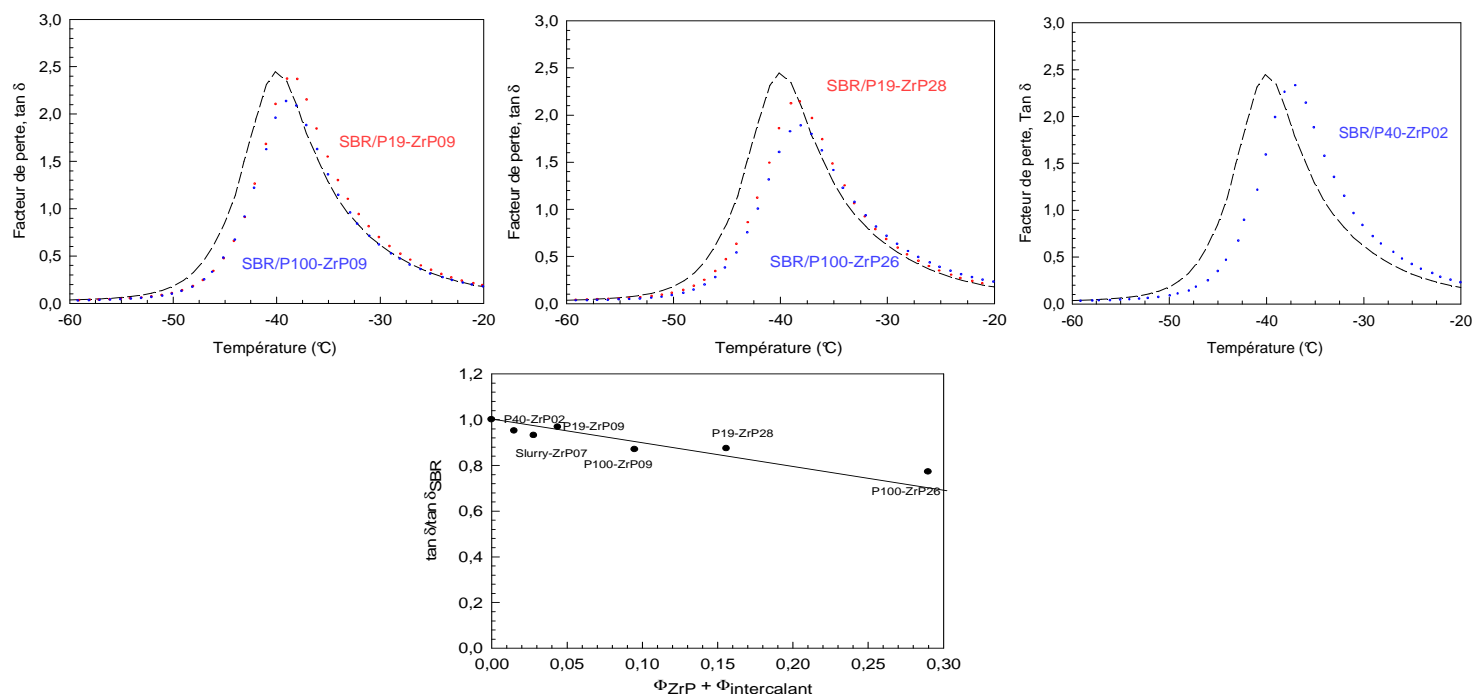


Figure 199 : Spectres du facteur de perte en fonction de la température pour les mélanges SBR/P19-ZrP09, SBR/P19-ZrP28, SBR/P40-ZrP02, SBR/P100-ZrP09, SBR/P100-ZrP26. Facteur de perte relatif en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.

## IV.5 Conclusion

Ce chapitre décrit la modification du slurry ZrP par un agent intercalant monoatomique ou polyatomique dans la stratégie d'élaboration de nanocomposite SBR/ZrP. Dans un premier temps, l'intercalation des feuillets ZrP par un cation  $\text{Na}^+$  avec un rapport molaire Na/P de 1 et une attaque acido-basique permet d'augmenter légèrement la distance interfoliaire de 0.76 nm à 1.08 nm avec l'incorporation de quelques molécules d'eau sans modifier la nature hydrophile des feuillets. Parmi les acides utilisés, l'acide phosphorique de part son affinité avec les feuillets de ZrP présente le plus d'intérêt. En revanche, l'élaboration de mélange SBR/ZrP à partir du ZrP intercalé  $\text{Na}^+$  s'est avérée infructueuse pour de nombreuses raisons parmi lesquelles la difficulté d'obtenir des mélanges suffisamment concentrés en ZrP et stables et l'obtention d'un état de dispersion médiocre caractérisé par des particules microscopiques de ZrP sans phénomène d'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice.

L'intercalation du slurry ZrP par un intercalant polyatomique organophile a été ensuite envisagée avec la propylamine (chaîne courte) et l'octadécylamine (chaîne longue). Les résultats montrent que la distance interfoliaire augmente avec le taux d'échange cationique. Elle est maximale à 100% de la CEC dans le cas de la propylamine et maximale à 56% de la CEC dans le cas de l'octadécylamine. La distance interfoliaire est également d'autant plus grande que la taille de l'intercalant est importante. Une autre conséquence de l'intercalation du ZrP par les alkylamine est une réduction globale de la cohésion de la structure en feuillets du ZrP et l'empilement des feuillets est d'autant plus fragile que le taux d'échange cationique est important dans le cas de la propylamine. Cette fragilité est attribuée à un écrantage des interactions Van Der Waals entre les feuillets.

L'élaboration de mélange SBR/ZrP à partir du ZrP intercalé propylamine et octadécylamine a permis d'améliorer l'état de dispersion du ZrP par rapport aux mélanges SBR/slurry ZrP et SBR/ZrP par  $\text{Na}^+$  sans parvenir à atteindre l'exfoliation totale. Des zones de feuillets intercalés par la matrice et/ou exfoliés sont identifiées dans le cas de la propylamine traduisant l'accessibilité de l'espace interfoliaire au SBR malgré la lenteur du processus. L'état de dispersion du ZrP dans la matrice est d'autant plus fin et homogène que le taux d'échange est important dans le cas de la propylamine.

Dans le cas de l'octadécylamine, une faible miscibilité entre le SBR et l'octadécylamine empêche la matrice de pénétrer l'espace interfoliaire et de séparer les feuillets. Le mécanisme de dispersion associé se décompose en deux étapes. D'abord une

rupture du ZrP en nanotactoïdes de part la fragilité de la structure induite par la présence de l'alkylamine et aux forces hydrodynamiques, puis diffusion du SBR dans l'espace interfoliaire et séparation des feuillets par délaminage. Dans les systèmes étudiés, la première étape est toujours obtenue tandis que la seconde étape n'existe pas pour l'octadécylamine.

Différents procédés de mise en œuvre en voie fondue ont été envisagés en complément pour tenter d'accentuer l'état de dispersion. Il en ressort que des contraintes mécaniques élevées associées à un long temps de séjour permettent de diminuer l'épaisseur des tactoïdes sans réussir à séparer individuellement les feuillets lorsque la miscibilité entre l'intercalant et la matrice SBR est bonne. Dans le cas contraire, une étape supplémentaire de reprise n'apporte pas d'amélioration significative.



**CHAPITRE V : INFLUENCE D'UN AGENT**  
**D'« EXFOLIATION »**

## **CHAPITRE V : Influence d'un agent d'« exfoliation »**

Ce chapitre aborde la modification des feuillets ZrP par l'utilisation de l'hydroxyde de tetrabutylammonium (TBA) pour l'élaboration d'un mélange SBR/ZrP. Dans le cas de la propylamine, le ZrP est intercalé avec une augmentation de la distance interfoliaire et une fragilisation de la structure globale du ZrP qui permettent, lors du mélangeage, l'obtention d'une dispersion du ZrP sous forme de nanotactoïdes. Cependant, l'obtention d'une phase de ZrP exfolié est limitée. L'utilisation du TBA permet l'obtention d'une phase de ZrP exfolié en phase aqueuse avant son mélange avec le SBR. La difficulté est de maintenir l'état d'exfoliation lors du procédé en fondu. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration d'un tel mélange. Dans une deuxième partie, nous étudierons le transfert du ZrP exfolié de la phase aqueuse à une phase organique afin de favoriser l'affinité avec la matrice SBR lors du mélange en voie fondue.

## V.1 Exfoliation du ZrP en phase aqueuse dans l'élaboration d'un mélange SBR/ZrP

Dans cette étude, on se propose d'étudier l'exfoliation du ZrP en phase aqueuse par l'utilisation du TBA. Dans une seconde étape, l'élaboration de mélange SBR/ZrP est envisagée avec comme optique de transférer l'exfoliation du ZrP de la phase aqueuse vers la phase SBR par voie fondue au mélangeur interne.

### V.1.1 Préparation du ZrP en phase aqueuse par le TBA

La méthode employée pour l'exfoliation du ZrP est une introduction en mode batch du TBA dans le slurry ZrP avec une quantité nécessaire afin d'échanger 56% de la CEC. L'agent exfoliant est ajouté progressivement dans le slurry sous agitation magnétique. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'exfoliation. Le tableau 44 décrit la composition massique de la solution ZrP/TBA/eau.

Référence échantillon	ZrP (%)	TBA (%)	Eau (%)
TBA56-ZrP	9.42	10.86	79.72

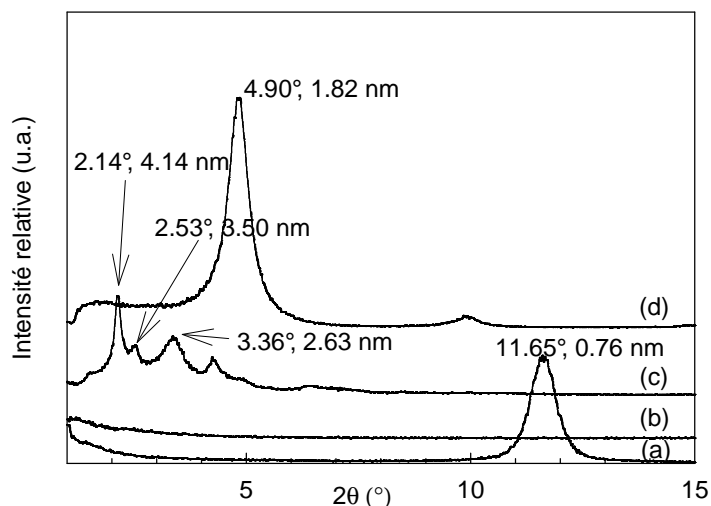
**Tableau 44 : Récapitulatif de la composition du TBA56-ZrP**

### V.1.2 Exfoliation du ZrP en phase aqueuse par le TBA

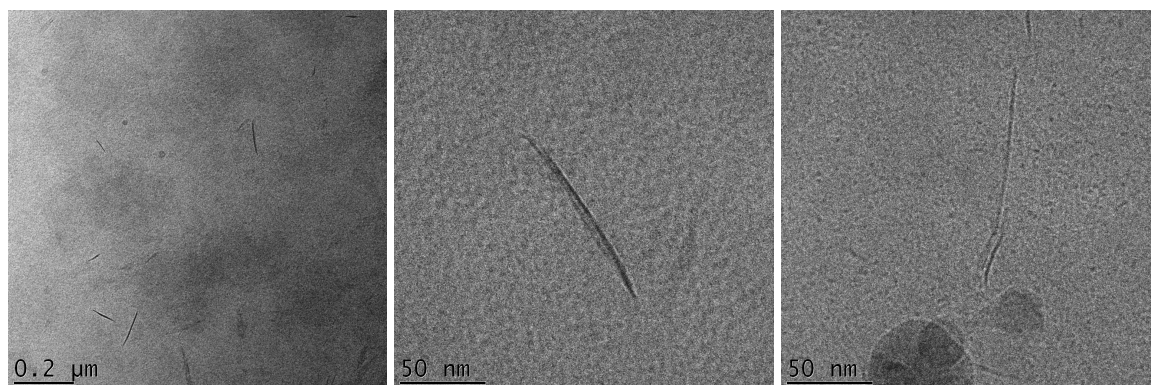
La figure 200 présente le spectre DRX de l'échantillon TBA56-ZrP en absence d'évaporation d'eau (avec film mylar) et sans protection à différents intervalles de temps (~ 2 min et 5 min) entre la préparation de l'échantillon et l'analyse. Le spectre DRX du slurry ZrP est également représenté. Les échantillons de TBA56-ZrP non protégés montrent des spectres différents de celui du slurry ZrP. 2 min après la préparation de l'échantillon, une série de pics apparaît pour des distances interfoliaires de 4.14 nm, 3.50 nm et 2.63 nm. 5 min après la préparation de l'échantillon, on n'observe plus qu'un seul pic à 4.90° (espace interfoliaire de 1.82 nm). Sun et al. [Sun'07] ont également observé ce phénomène et attribuent l'espace interfoliaire à 1.75 nm à la ré-agglomération des feuillets exfoliés de ZrP lors de l'évaporation de l'eau. Les feuillets exfoliés ré-agglomérés emprisonnent quelques molécules d'eau, ce qui conduit à une distance interfoliaire supérieure à celle mesurée lors de l'intercalation (1.52

nm). Lorsque le processus d'évaporation des molécules d'eau est évité par un film mylar, on n'observe pas de pic de diffraction en accord avec Sun et al. [Sun'07], traduisant un état exfolié des feuillets.

Les images MET confirment l'exfoliation (fig. 201). La dimension des feuillets est mesurée entre 50 et 200 nm pour une épaisseur de l'ordre de 2-5 nm. Le facteur de forme est de 50. L'analyse couplée de la DRX et du MET confirme la présence du ZrP sous sa forme exfoliée lorsque la solution ne se dessèche pas.



**Figure 200 :** Spectres DRX du (a) ZrP, (b) du TBA56-ZrP sous film mylar et du TBA56-ZrP en phase aqueuse à différents stades de dessèchement : (c) à 2 min, (d) à 5 min.



**Figure 201 :** Image MET du TBA56-ZrP en phase aqueuse.

La difficulté majeure est donc le maintien de cette phase de feuillets dans un état exfolié durant l'élaboration des mélanges SBR/TBA56-ZrP, en particulier lors de l'élimination de l'eau. La matrice doit se substituer aux molécules d'eau de manière à empêcher la ré-agglomération des feuillets de ZrP.

### V.1.3 Mélanges SBR/ZrP élaborés à partir de ZrP exfolié en phase aqueuse

L'élaboration des mélanges se fait au mélangeur interne avec le protocole 2 avec une introduction initiale du SBR puis un ajout fractionné du TBA56-ZrP à 120°C. La vitesse des rotors est fixée à 80°C. La composition des mélanges est rapportée dans le tableau 45.

Références échantillons	$W_{\text{ZrP}}$ (%)	$W_{\text{TBA}}$ (%)	$\Phi_{\text{ZrP}}$	$\Phi_{\text{TBA}}$
SBR/TBA56-ZrP06	6.5	7.54	0.023	0.080
SBR/TBA56-ZrP16	16	18.56	0.061	0.211

Tableau 45 : Récapitulatif de la composition des constituants dans les mélanges SBR/TBA56-ZrP.

### V.1.4 Espace interfoliaire dans les mélanges SBR/TBA56-ZrP

La figure 202 présente les spectres DRX des échantillons SBR/TBA56-ZrP06, SBR/TBA56-ZrP16. Les deux mélanges présentent un seul pic DRX à 5.08° pour une distance interfoliaire de 1.74 nm, légèrement inférieur à celle observée dans le cas du TBA56-ZrP aqueux (1.82 nm). Il y a donc ré-agglomération des feuillets exfoliés de ZrP lors du départ de l'eau pendant le procédé en fondu [Sun'07]. On observe un faible épaulement indiquant un espace interfoliaire compris entre 2 et 4 nm lié à la présence de chaînes SBR intercalées entre les feuillets ZrP pendant le processus de ré-agglomération.

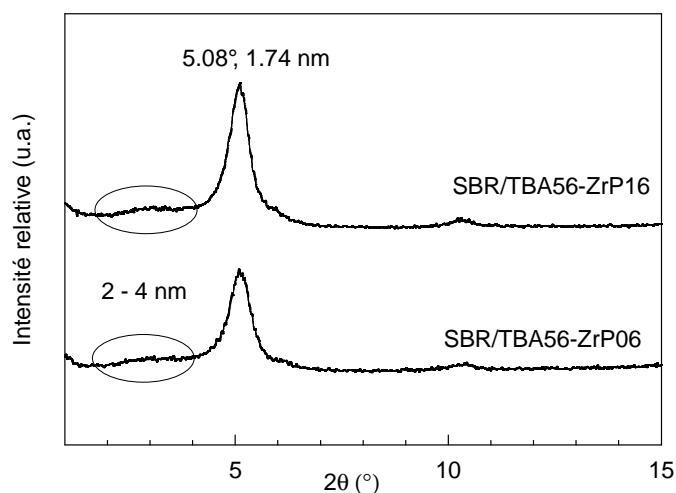


Figure 202 : Spectres DRX des mélanges SBR/TBA56-ZrP

### V.1.5 Morphologie et état de dispersion du ZrP

La figure 203 présente les morphologies et l'état de dispersion du ZrP dans la matrice SBR en présence de TBA. A faible grossissement, la dispersion des tactoïdes de ZrP est homogène et nanométrique pour l'échantillon SBR/TBA56-ZrP06. Dans le cas du SBR/TBA56-ZrP16, à même échelle, la morphologie est différente et se caractérise par une dispersion de tactoïdes de ZrP avec une forme allongée, de l'ordre du micron tandis que l'épaisseur des tactoïdes est faible. Durant le mélangeage en fondu, le processus de départ des molécules d'eau et sa substitution par les chaînes du SBR gouvernent la morphologie et l'état de dispersion finale du ZrP. Mais ce processus est difficile à maîtriser, il dépend des paramètres comme l'introduction du TBA56-ZrP aqueux, sa fréquence d'introduction, la fermeture de la chambre par le piston et le temps de mélange permettant une élimination totale de l'eau du système.

L'observation des morphologies à des grossissements montre en revanche des dispersions similaires. Les nanotactoïdes sont composés de zones d'intercalation et de zones où les feuillets de ZrP sont partiellement exfoliés avec une structure très hétérogène. Le maintien des feuillets à l'état exfolié durant le procédé en fondu n'est pas maîtrisé. La complexité des structures du ZrP dispersé diffère de celles observées dans les systèmes propylamine et octadécylamine. L'analyse des dimensions n'est pas possible.

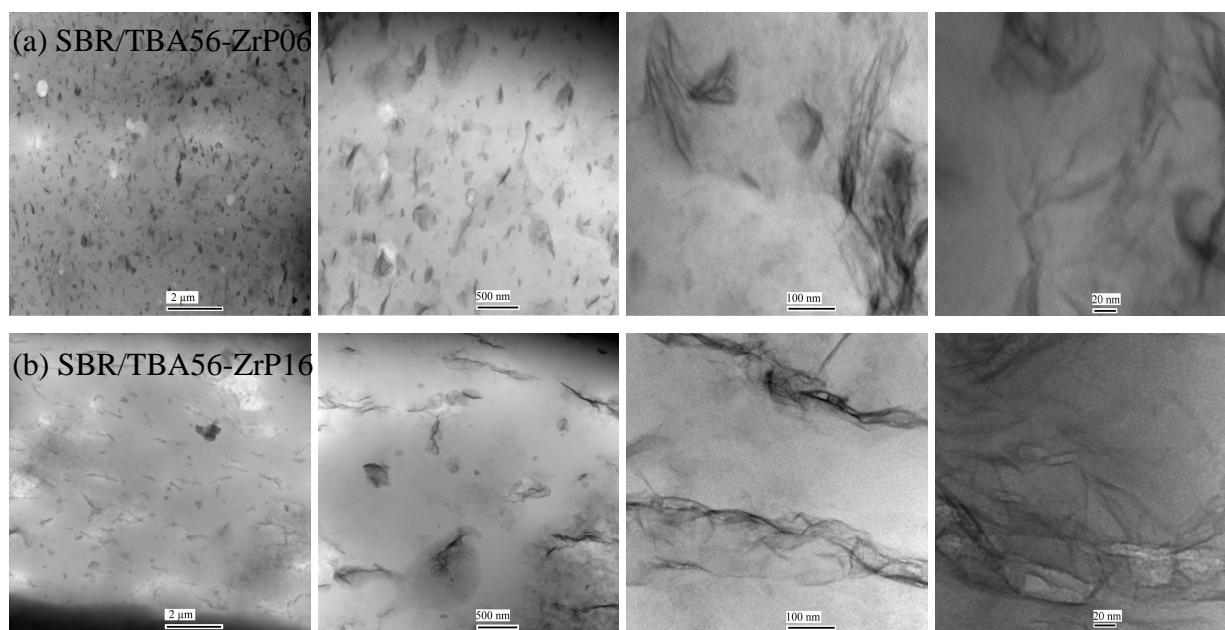


Figure 203 : Image MET des mélanges (a) SBR/TBA56-ZrP06, (b) SBR/TBA56-ZrP16.

### V.1.6 Mécanisme de dispersion associé

Le mécanisme de dispersion du ZrP dans la matrice SBR est différent du cas avec la propylamine. La figure 204 décrit le mécanisme proposé pour expliquer la complexité de la morphologie et l'état de dispersion du ZrP dans le système SBR/ZrP modifié par le TBA. A l'état aqueux (**A**), le ZrP est exfolié. La matrice SBR (**B**) est quant à elle composée de chaînes macromoléculaires enchevêtrées. Lorsque le ZrP exfolié en phase aqueuse est introduit dans la matrice SBR fondue lors du mélangeage (**C**), il y a évaporation de l'eau avec ré-agglomération des feuillets exfoliés. Simultanément, les macromolécules de SBR viennent se substituer aux molécules d'eau par diffusion pour maintenir l'état d'exfoliation des feuillets par diffusion. Il y a donc compétition entre la ré-agglomération des feuillets par départ des molécules d'eau et la diffusion du SBR entre les feuillets qui maintient l'état exfolié. Lorsque l'eau est totalement éliminée (**D**), la morphologie et l'état de dispersion résultent des deux processus antagonistes conduisant à des feuillets ré-agglomérés, des feuillets intercalés et des feuillets exfoliés. La stratégie privilégiée dans cette étude, à savoir, le transfert de feuillets exfolié de ZrP d'une phase aqueuse vers la phase SBR durant le procédé en fondu est effectivement possible. Néanmoins l'élaboration de mélanges SBR/ZrP nécessite une maîtrise totale du processus d'évaporation de la phase aqueuse qui n'est pas atteinte.

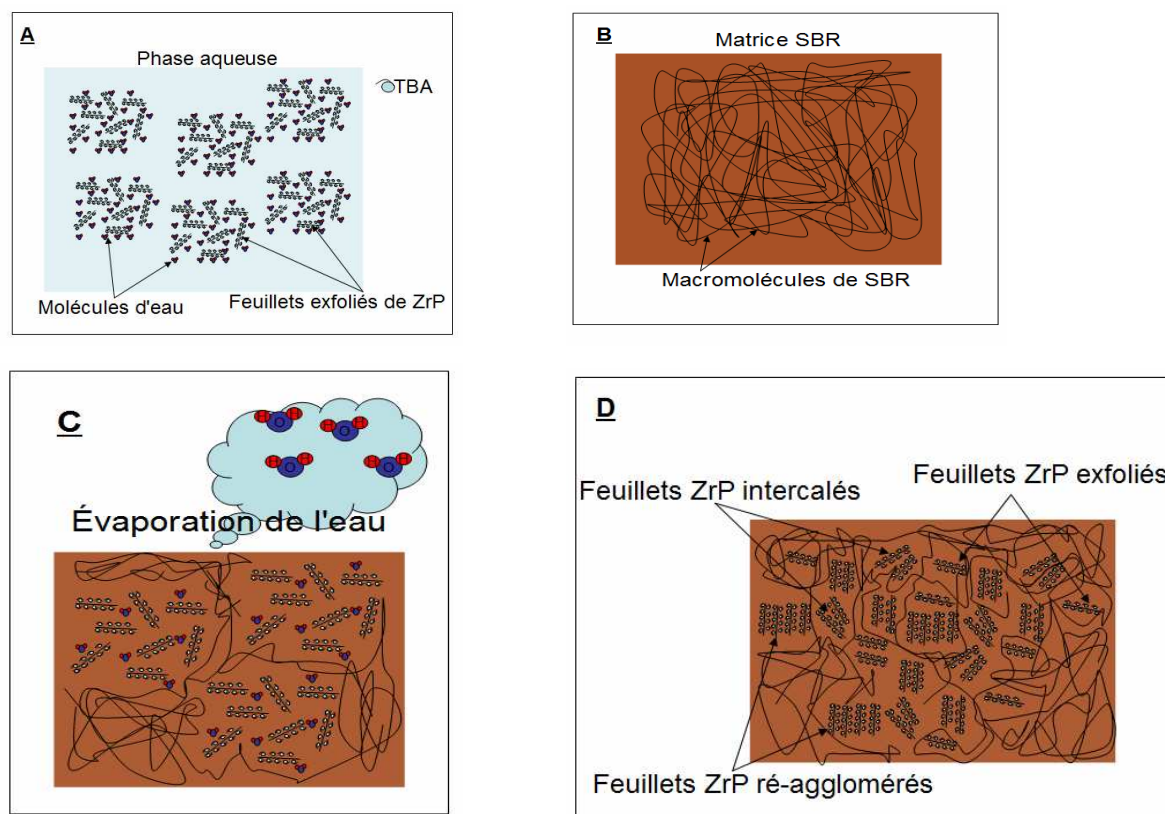


Figure 204 : Schéma décrivant le mécanisme de dispersion du ZrP dans les mélanges SBR/TBA56-ZrP.

## V.1.7 Comportement thermomécanique des mélanges

### SBR/ZrP par le TBA

Le module élastique des mélanges SBR/TBA56-ZrP06 et SBR/TBA56-ZrP16 est représenté sur la figure 205. Le mélange SBR/TBA56-ZrP06 présente un faible effet de renforcement sur  $G'$  alors que l'échantillon SBR/TBA56-ZrP16 présente un effet de renforcement beaucoup plus important, lié à la fraction volumique totale. La figure 205 présente également le rapport  $G'/G'SBR$  en fonction de la fraction volumique des sphères selon le modèle K-D avec l'approche de Baravian et al. L'hétérogénéité des morphologies observées et la difficulté de déterminer un facteur de forme représentatif des feuillets de ZrP exfoliés peuvent expliquer le léger écart au modèle.

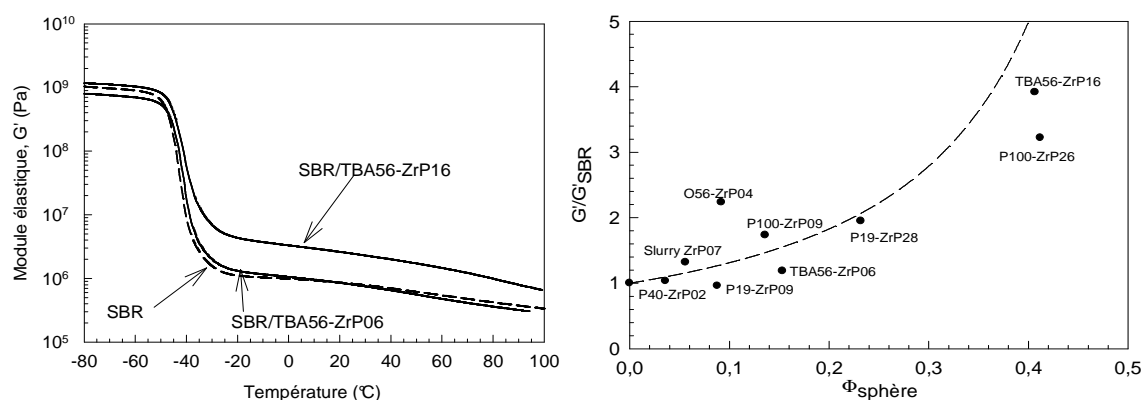


Figure 205 : Spectres du module élastique en fonction de la température de la matrice SBR et des mélanges SBR/TBA56-ZrP. Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et la prédiction du modèle de K-D selon l'approche de Baravian et al. [Baravian'09]

La chute du maximum de  $\tan \delta$  est directement liée à la fraction volumique en ZrP et en intercalant : elle dépend de la fraction volumique de SBR (fig. 206).

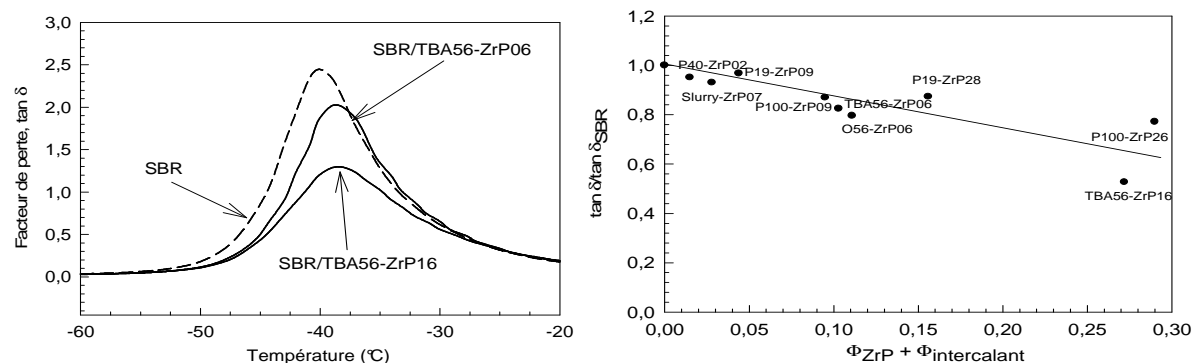


Figure 206 : Facteur de perte en fonction de la température de la matrice SBR et des mélanges SBR/TBA56-ZrP. Facteur de perte relatif des mélanges en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.



## V.2 Effet d'un co-solvant dans l'élaboration de mélange SBR/ZrP modifié TBA

L'élaboration de mélange SBR/ZrP à partir d'une phase aqueuse de ZrP exfolié a conduit à l'obtention d'une morphologie complexe qui associe à la fois des feuillets ré-agglomérés, intercalés et exfoliés résultant d'une compétition entre la ré-agglomération des feuillets suite au départ des molécules d'eau et la diffusion du SBR dans l'espace interfoliaire. L'absence d'affinité entre le SBR et l'eau est un frein à ce processus, l'idée est donc d'améliorer cette étape primordiale en utilisant une phase de ZrP exfolié ayant une meilleure affinité avec le SBR que la phase aqueuse.

Casciola et al. [Casciola'05] proposent un protocole pour transférer des feuillets exfoliés de ZrP de la phase aqueuse à une phase solvant. Ils l'utilisent dans l'élaboration de mélange polystyrène/ZrP avec succès en soulignant l'intérêt d'un tel transfert afin d'améliorer l'affinité entre la phase de ZrP exfolié organique et la matrice polystyrène.

### V.2.1 Transfert du ZrP exfolié en phase aqueuse vers une phase solvant

Pour promouvoir la diffusion du SBR lors de l'incorporation de la phase de ZrP exfolié, il est intéressant de remplacer la phase aqueuse par un co-solvant qui possède une meilleure affinité avec la matrice. Le co-solvant idoine doit respecter les conditions suivantes : miscibilité à l'eau, température d'évaporation supérieure à celle de l'eau, pas d'interférence avec l'exfoliation préalable des feuillets de ZrP dans l'eau et une bonne affinité avec la matrice SBR.

Dans cette optique, notre choix s'est porté sur le 1-méthoxy-2-propanol (1M2P) dont la température de fusion est de -97°C et la température d'évaporation est de 118°C. La substitution de la phase aqueuse par le co-solvant se fait à partir d'une solution aqueuse de ZrP exfolié par le TBA à 56% de la CEC. On dilue la solution aqueuse avec le 1M2P en excès puis on agite la solution résultante avec un agitateur magnétique. On élimine ensuite l'eau par extraction au Rotavap en portant la température du milieu à 110°C. Pendant le processus d'évaporation, une faible quantité du 1M2P est également entraînée par les molécules d'eau. Afin de s'assurer que la quasi-totalité de l'eau est éliminée de la phase riche en 1M2P, deux

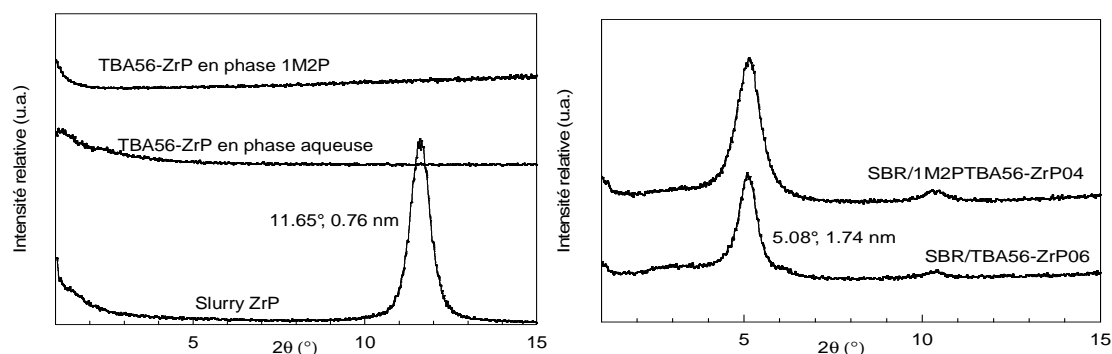
étapes supplémentaires de dilution et de séparation sont réalisées. La composition massique finale du 1M2P-TBA56-ZrP est de 2.78% de ZrP, 3.2% de TBA et 94.02% d'1M2P. Durant l'étape de substitution de l'eau par le 1M2P, la concentration en ZrP est passée de 9.4% à 2.8% massique.

## V.2.2 Elaboration de mélanges SBR/ZrP à partir du ZrP exfolié en phase solvant

Dans le but de favoriser la diffusion du SBR et sa mobilité dans la phase 1M2P durant le procédé en fondu, le SBR est préalablement dissous dans le 1M2P et pour obtenir un état de gel saturé en 1M2P (0.5 g de 1M2P/g de SBR). L'élaboration du mélange SBR/ZrP est réalisée au mélangeur interne en introduisant le gel de SBR saturé en 1M2P puis en fractionnant l'ajout du ZrP dans sa phase 1M2P. La température est maintenue à 80°C dans le but d'homogénéiser le système puis portée à 120-130°C pour éliminer le 1M2P du mélange. La vitesse des rotors est fixée à 80 trs/min. L'échantillon obtenu est ensuite laissé à l'étuve à 80°C pendant 48h pour éliminer la totalité du solvant. La composition massique finale est de 4.7% de ZrP, 5.45% de TBA ( $\Phi_{\text{ZrP}}=0.017$ ,  $\Phi_{\text{TBA}}=0.057$ ,  $\Phi_{\text{sphère}}=0.147$ ).

## V.2.3 Espace interfoliaire

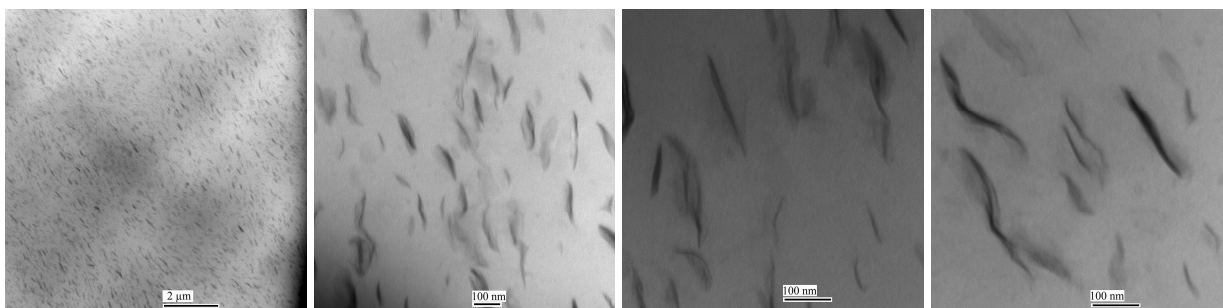
Le spectre DRX du TBA56-ZrP en phase 1M2P est représenté sur la figure 207. En comparaison avec le slurry ZrP et le TBA56-ZrP en phase aqueuse, le spectre TBA56-ZrP en phase 1M2P ne présente pas de pic. Le transfert des feuillets exfoliés du ZrP de la phase aqueuse vers la phase solvant est total sans ré-agglomération. Le spectre DRX du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04 est similaire à celui du mélange SBR/TBA56-ZrP06 avec une forte population de feuillets ayant une distance interfoliaire de 1.74 nm. Il y a donc eu ré-agglomération des feuillets lors du départ du solvant durant le procédé.



**Figure 207 : Spectres DRX (gauche) du slurry ZrP, du TBA56-ZrP (phase aqueuse) et du 1M2PTBA56-ZrP (phase 1M2P). Spectres DRX (droite) des mélanges SBR/TBA56-ZrP06 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04.**

## V.2.4 Morphologie et état de dispersion du ZrP

Les images MET (fig. 208) de l'échantillon SBR/1M2PTBA56-ZrP04 montrent une morphologie composée de nanotactoïdes de plusieurs feuillets de ZrP, caractérisée par une dispersion fine (< 300 nm), homogène et ordonnée, similaire aux morphologies observées dans les systèmes propylamine et octadécylamine et différent des morphologies observées pour les systèmes SBR/TBA56-ZrP avec cependant la présence de feuillets exfoliés.



**Figure 208 : Images MET du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04.**

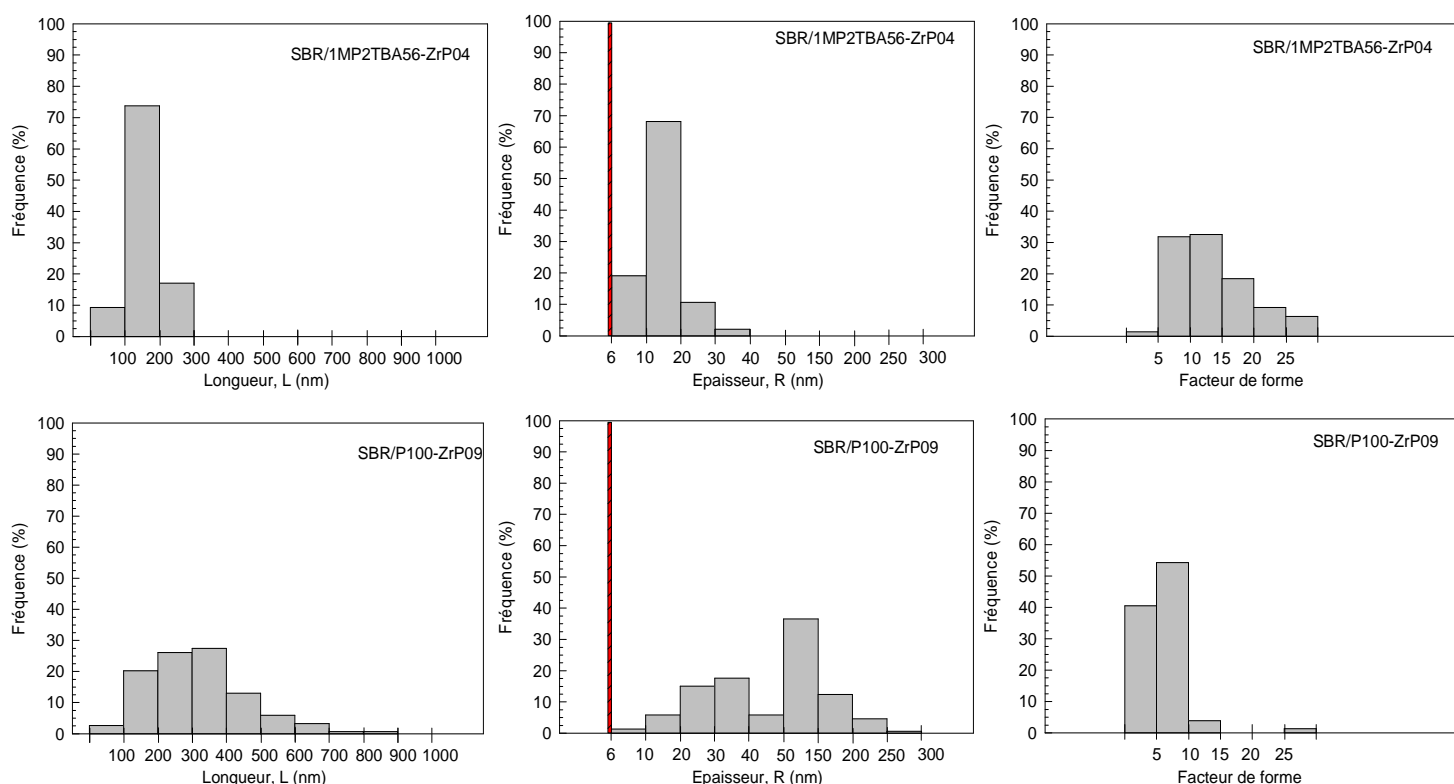
La distribution de taille des nanotactoïdes a été comparée avec celle observée par le système propylamine sur des images avec un grossissement plus important (x 100000). L'épaisseur des tactoïdes est inférieure à celle observée dans le cas de la propylamine. Le tableau 46 et la figure 209 regroupent les résultats.

Lorsque qu'on passe du système P100-ZrP au système 1M2PTBA56-ZrP, la longueur moyenne du tactoïdes chute de moitié avec une forte population (> 70%) de tailles comprises entre 100 et 200 nm (longueur théorique du feuillet de ZrP). Le mélange SBR/P100-ZrP ne comprend que 20% de sa population de tactoïdes dans cette gamme. L'utilisation du

1M2PTBA56-ZrP a permis de réduire de manière efficace la longueur du tactoïdes en conduisant à une distribution plus fine.

	Longueur L (nm)			Epaisseur R (nm)			Facteur de forme		
	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.
SBR/P100-ZrP09	315	61	830	63	5.6	222	6	2	29
SBR/1M2PTBA56-ZrP04	156	78	250	14	5.6	39	13	4	41

**Tableau 46 : Récapitulatif des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes mesurées en MET à la même échelle pour les échantillons SBR/P100-ZrP09 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04.**



**Figure 209 : Courbe de distribution des dimensions et du facteur de forme des tactoïdes pour les mélanges SBR/1M2PTBA56-ZrP04 et SBR/P100-ZrP09.**

L'épaisseur moyenne des tactoïdes dans le cas du P100-ZrP est de 63 nm, elle chute à 14 nm dans le cas du système 1M2PTBA56-ZrP. Ces épaisseurs moyennes permettent d'estimer le nombre de feuillets par tactoïde. Elle est de l'ordre de 6 feuillets par tactoïde dans le cas du système 1M2PTBA56-ZrP. Dans le cas du système P100-ZrP, ce nombre est 4 à 5 fois plus grand.

Le 1M2PTBA56-ZrP possède une concentration importante de tactoïdes (~90%) présentant une épaisseur inférieure à 20 nm alors que moins de 10% des tactoïdes présentent la même épaisseur pour le système P100-ZrP.

L'analyse de la courbe de distribution du facteur de forme des nanotactoïdes indique une augmentation du nombre de tactoïdes avec un facteur de forme important pour le système 1M2PTBA56-ZrP par rapport au système P100-ZrP. Plus de 65% des tactoïdes répertoriés ont un facteur de forme supérieur à 10. Près de 20% ont un facteur de forme supérieur à 20. Dans le cas du mélange P100-ZrP, 90% des tactoïdes ont un facteur de forme inférieur à 10. La stratégie d'élaboration de nanocomposites en fondu par transfert de feuillets exfoliés de ZrP au moyen d'un solvant organique s'est avérée efficace du point de vue de l'état de dispersion finale du ZrP.

### V.2.5 Mécanisme de dispersion associé

Le mécanisme dans le cas de l'utilisation du 1M2P est décrit par les schémas de la figure 210. Initialement, les feuillets de ZrP sont exfoliés dans la phase 1MP2 (**A**). Parallèlement, le SBR est saturé en 1M2P. Le 1M2P dans le SBR joue alors un rôle de plastifiant de la matrice et augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires (**B**).

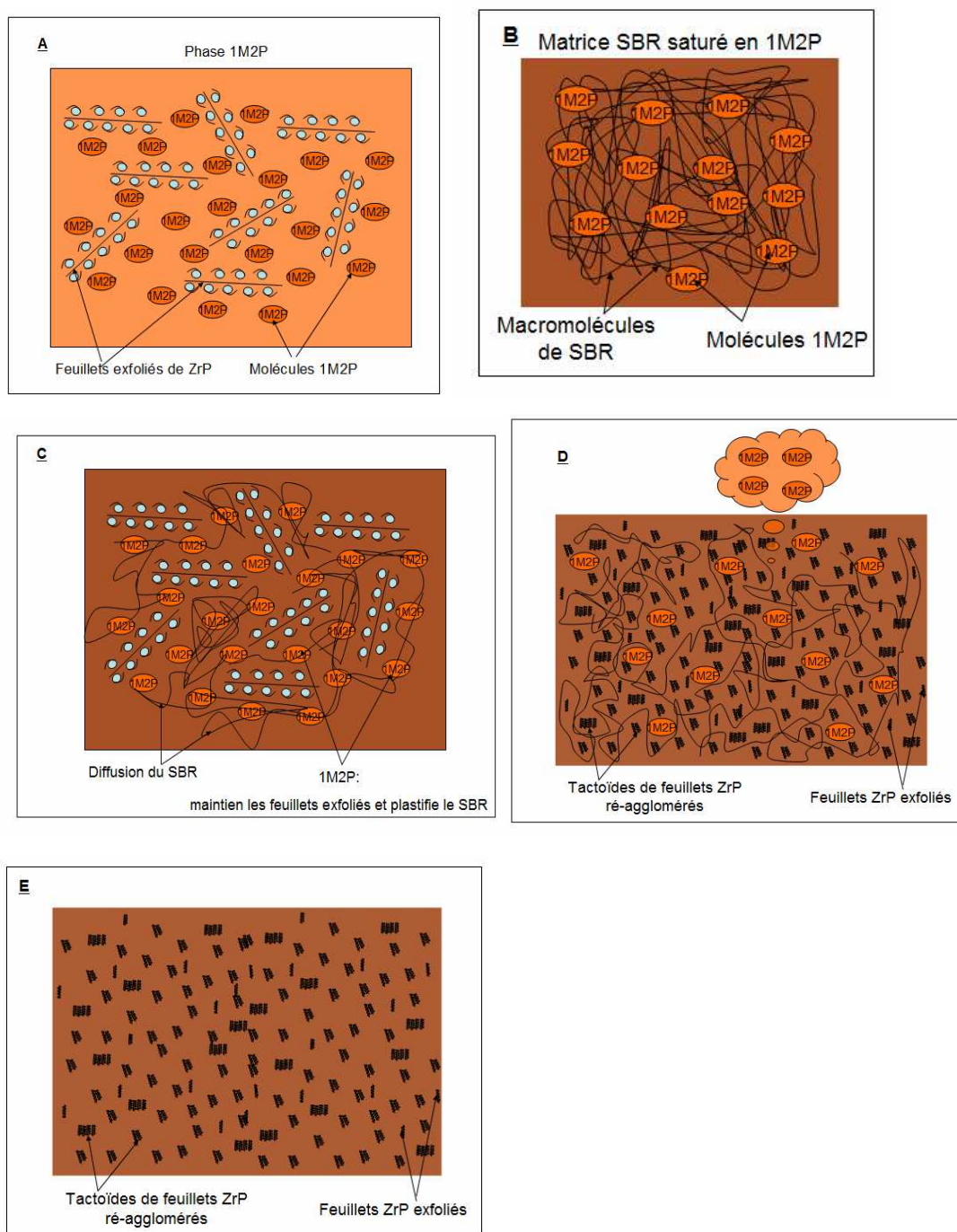


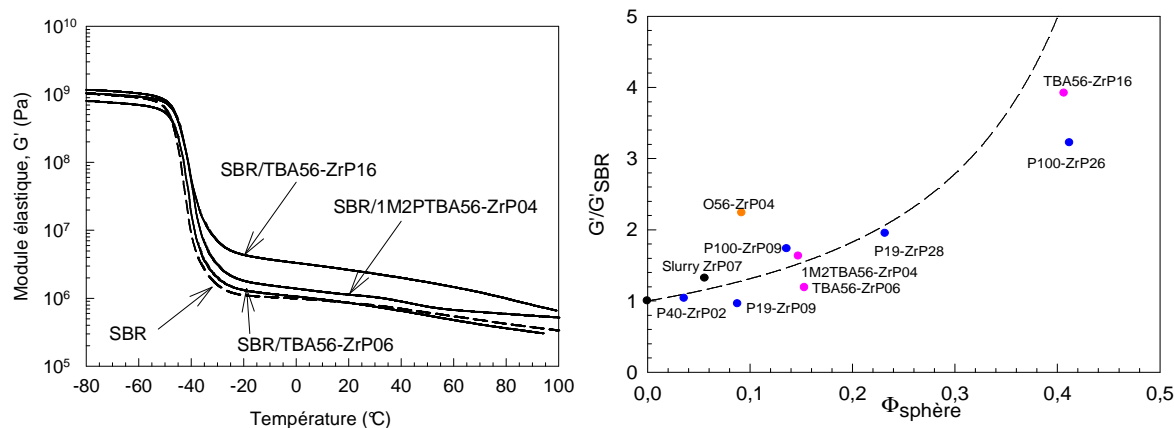
Figure 210 : Mécanisme associé la dispersion du ZrP lors l'élaboration du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04 en voie fondue.

Lorsque le ZrP exfolié en phase 1M2P est introduit dans le SBR saturé en 1MP2 à basse température (80°C), les chaînes du SBR, dont la mobilité est augmentée par la présence du solvant, accèdent à l'espace interfoliaire. Cette diffusion du SBR se produit alors même que les molécules de 1M2P sont encore présentes dans le milieu. De ce fait, les molécules de 1M2P limitent la ré-agglomération des feuillets (**C**). Quand la température s'élève au-delà de la température d'évaporation du 1M2P (**D**), le solvant s'évapore et le processus de ré-agglomération des feuillets va s'intensifier. Conjointement, les macromolécules du SBR ayant envahi le milieu, entravent et limitent la ré-agglomération du ZrP et maintiennent une dispersion nanométrique et régulière des feuillets sous forme de tactoïdes ou exfoliés (**E**).

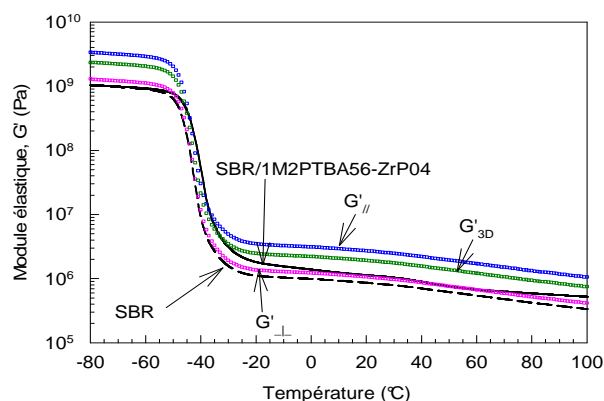
## V.2.5 Comportement thermomécanique des mélanges

La figure 211 présente le module élastique de l'échantillon SBR/1M2PTBA56-ZrP04 ainsi que ceux de la matrice et des SBR/TBA56-ZrP06 et SBR/TBA56-ZrP16. On observe un effet de renfort pour le mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04, qui est moins important que dans le cas du SBR/TBA56-ZrP16 puisque la fraction volumique totale est inférieure. En revanche, l'effet est très supérieur par rapport à l'échantillon SBR/TBA56-ZrP06 pour une fraction volumique totale inférieure.

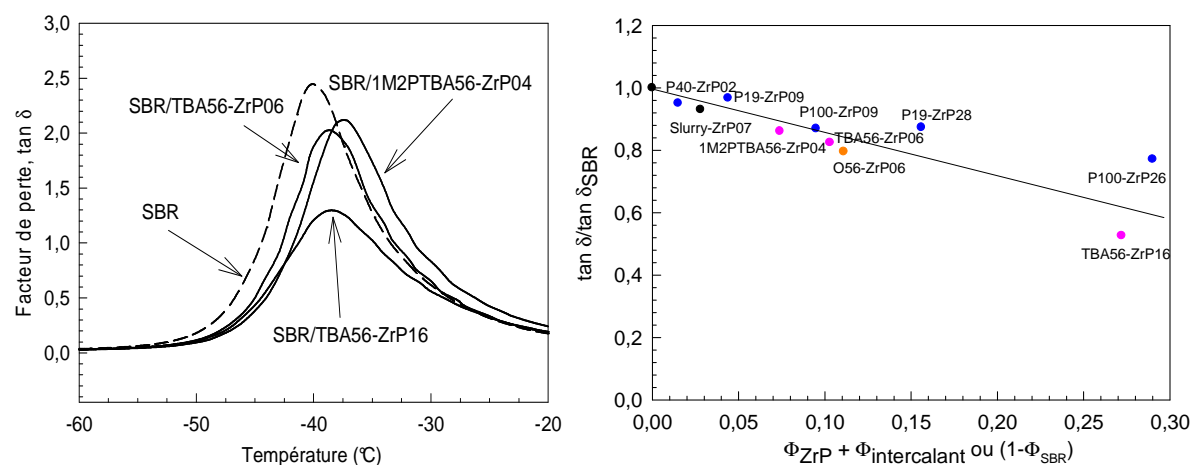
La figure 211 montre que le comportement du mélange SBR/1M2PTBA56-ZrP04 est prédit par le modèle K-D en utilisant l'approche des sphères de volume exclus de Baravian et al. La mesure des facteurs de formes des tactoïdes au MET est de ce fait pertinente pour cet échantillon. De même, la figure 212 présente le comportement thermomécanique prédit selon le modèle de H-T. On constate que le module  $G'_{//}$  calculé ne prédit pas le comportement thermomécanique du mélange, par contre le modules  $G'_{\perp}$  permet de prédire convenablement le comportement de l'échantillon et qu'il existe donc une orientation générale des tactoïdes qui est également visible sur les images MET de la figure 208. On observe que le maximum de  $\tan \delta$  est proportionnel à la fraction volumique de ZrP et d'intercalant donc de SBR (fig. 213).



**Figure 211 : Spectres du module élastique en fonction de la température pour la matrice SBR et les mélanges SBR/TBA56-ZrP06, SBR/TBA56-ZrP06 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04. Comparaison entre le module élastique relatif en fonction de la fraction volumique de sphère et la prédiction du modèle de K-D selon l'approche de Baravian et al. [Baravian'09]**



**Figure 212 : Comparaison entre le spectre du module élastique du SBR/1M2PTBA56-ZrP04 en fonction de la température et les prédictions du modèle de Halpin-Tsai.**



**Figure 213 : Spectres du facteur de perte en fonction de la température pour la matrice SBR et les mélanges SBR/TBA56-ZrP06, SBR/TBA56-ZrP16 et SBR/1M2PTBA56-ZrP04. Facteur de perte relatif des mélanges en fonction de la fraction volumique de ZrP et d'intercalant.**



## V.3 Conclusion

L'étude des mélanges SBR/ZrP en voie fondue utilisant un ZrP préalablement intercalé, nécessite deux étapes. Il y a d'abord dispersion du ZrP pour obtenir des nanocatoïdes (pilotée par la fragilisation des interactions feuillet/feuillet par l'intercalant alkylamine et par les forces de cisaillement développées par la matrice lors du mélangeage). Puis il y a diffusion/délaminage possible seulement lorsque l'intercalant n'empêche pas la matrice de pénétrer de l'espace interfoliaire. Elle est limitée dans les systèmes étudiés.

Ce chapitre a proposé une stratégie en utilisant une phase de feuillets de ZrP déjà exfoliés en phase aqueuse par l'hydroxyde de tetrabutylammonium (TBA). Le mélange SBR/TBA56-ZrP obtenu présente une structure désordonnée composée de zones intercalée et de domaines exfoliés résultant d'une compétition entre la ré-agglomération des feuillets par départ des molécules d'eau du système et la diffusion des macromolécules de SBR qui maintiennent l'état d'exfoliation. Le contrôle de ces deux processus antagonistes est indispensable pour maîtriser la morphologie finale du mélange mais difficile.

On a donc proposé de transférer les feuillets exfoliés d'une phase aqueuse à une phase organique (1-méthoxy-2-propanol, 1M2P) et d'utiliser un SBR préalablement saturé avec le solvant. Durant le procédé en fondu, le 1M2P joue deux rôles : maintien de l'état exfolié du ZrP et augmentation de la mobilité du SBR en tant que plastifiant. Ces deux propriétés du 1M2P permettent d'obtenir un état de dispersion supérieur aux systèmes utilisant un ZrP intercalé et un état plus homogène et plus ordonné du ZrP.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE...

Cette étude fait partie du sous-projet DURAMAT SP1.2 dont l'objectif est le développement d'un matériau nanocomposite à hautes propriétés barrière aux gaz pour une application pneumatique. Une des stratégies envisagée était l'élaboration en voie fondue d'un matériau nanocomposite à partir d'une matrice copolymère styrène butadiène (SBR) et d'une dispersion aqueuse de phosphate de zirconium lamellaire (slurry ZrP). L'objectif de cette thèse était d'explorer cette stratégie en répondant aux questions suivantes :

1. L'obtention de mélange SBR/ZrP est elle possible à partir d'une stratégie originale combinant le procédé en voie fondue et l'utilisation d'une charge minérale sous forme de dispersion aqueuse ?
2. Comment améliorer l'état de dispersion de la charge minérale et aboutir à séparer individuellement les feuillets et quels sont les mécanismes associés ?
3. Déterminer l'effet de causalité entre la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés macroscopiques du matériau.

Nous avons décomposé cette étude en trois étapes afin d'apporter des éléments de réponses à ces questions. Une étude préliminaire sur un système SBR/eau puis un système SBR/slurry ZrP a été abordé. Le travail s'est poursuivi avec l'étude de système dans lequel le slurry ZrP est modifié par l'utilisation d'un agent d'intercalation puis avec des systèmes dans lequel c'est un agent d'exfoliation qui est utilisé.

Les résultats obtenus ont permis d'apporter des éléments de réponse majeurs pour répondre aux interrogations qui ont suscité ces recherches. Les principaux résultats à retenir sont les suivants.

Le mélange d'un système SBR/eau conduit à un phénomène de lubrification du SBR par l'eau avec l'obtention d'un SBR dans lequel est dispersée une faible teneur en eau. Ces résultats s'expliquent d'abord en raison d'un différentiel de viscosité énorme entre la matrice SBR très visqueuse et la phase aqueuse peu visqueuse. Ils s'expliquent également par la coexistence d'une phase hydrophobe et d'une phase aqueuse. L'utilisation de l'eau en tant que vecteur de transport et de propagation dans l'élaboration de mélange SBR/ZrP est validée puisque l'eau peut être éliminée par simple élévation de la température durant le procédé afin de récupérer la matrice initiale sans dégradation de ses propriétés.

Tout au long de ces travaux, les différentes formulations sont caractérisées par une analyse multi-échelle en combinant trois protocoles expérimentaux complémentaires. La diffraction des rayons X (DRX) permet une analyse de l'espace interfoliaire à l'échelle nanométrique du feuillet de ZrP. La microscopie électronique à transmission (MET) permet une analyse de la morphologie, de l'état de dispersion du ZrP et de la structure du mélange à l'échelle mésoscopique. Une analyse d'image complémentaire permet d'obtenir des données sur la distribution de dimension de la phase dispersée de ZrP. Enfin, l'analyse thermomécanique dynamique (DTMA) permet d'associer la structure nanoscopique des mélanges aux propriétés macroscopiques du matériau.

L'élaboration de système SBR/ZrP en fondu au moyen d'un slurry de ZrP hydrophile non modifié conduit à un mélange avec une morphologie hétérogène de la phase dispersée de ZrP composé d'amas macrotactoïdes de ZrP de l'ordre du micron accompagnés de tactoïdes arrachés de taille inférieure. L'absence d'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice est montrée. Le nombre de feuillets estimés dans ces tactoïdes est compris entre 70 et 220. Le facteur de forme des tactoïdes est faible ( $\sim 3$ ) et est très en deçà des facteurs de forme espérés (200-400). Les mécanismes de dispersion associés ont été identifiés comme étant soit un processus d'érosion des macrotactoïdes associé à une cinétique très lente, soit un processus de rupture des particules de ZrP sans atteindre l'état de feuillets exfoliés, ceci en fonction des forces hydrodynamiques générées par la matrice durant le procédé. L'ensemble de ces conclusions démontre que l'absence de traitement du slurry ZrP est rédhibitoire dans l'obtention de nanocomposite.

L'utilisation d'un traitement du slurry ZrP (avant mélangeage avec le SBR) est possible à partir d'un agent intercalant monoatomique ou polyatomique. L'intercalation des feuillets ZrP par un cation  $\text{Na}^+$  avec un rapport molaire Na/P de 1 et une attaque acido-basique permet d'augmenter légèrement la distance interfoliaire de 0.76 nm à 1.08 nm avec l'incorporation de quelques molécules d'eau. Elle ne modifie par en revanche la nature hydrophile des feuillets. Le taux d'échange est fonction de la nature de l'acide utilisé. L'acide phosphorique de part son affinité avec les feuillets de ZrP présente le plus d'intérêt. En revanche, l'élaboration de mélange SBR/ZrP à partir du ZrP intercalé  $\text{Na}^+$  s'est avéré infructueuse pour de nombreuses raisons parmi lesquelles la difficulté d'obtenir des mélanges suffisamment concentrés en ZrP et stables et l'obtention d'un état de dispersion médiocre

caractérisé par des particules microscopiques de ZrP sans phénomène d'intercalation de l'espace interfoliaire par la matrice.

L'intercalation du slurry ZrP par un intercalant polyatomique organophile a été ensuite envisagée avec la propylamine (chaîne courte) et l'octadécylamine (chaîne longue). Les résultats montrent que la distance interfoliaire augmente avec le taux d'échange cationique. Elle est maximale à 100% de la CEC dans le cas de la propylamine et maximale à 56% de la CEC dans le cas de l'octadécylamine. La distance interfoliaire est également d'autant plus grande que la taille de l'intercalant est importante. Une autre conséquence de l'intercalation du ZrP par les alkylamines est une réduction globale de la cohésion de la structure en feuillets du ZrP et l'empilement des feuillets est d'autant plus fragile que le taux d'échange cationique est important dans le cas de la propylamine. Cette fragilité est attribuée à un écrantage des interactions Van Der Waals entre les feuillets.

L'élaboration de mélange SBR/ZrP à partir du ZrP intercalé propylamine et octadécylamine a permis d'améliorer l'état de dispersion du ZrP par rapport aux mélanges SBR/slurry ZrP et SBR/ZrP par  $\text{Na}^+$  sans parvenir à atteindre l'exfoliation totale. Des zones de feuillets intercalés par la matrice et/ou exfoliés sont identifiées dans le cas de la propylamine traduisant l'accessibilité de l'espace interfoliaire au SBR malgré la lenteur du processus. Le phénomène n'est pas observé dans le cas de l'octadécylamine. Une faible miscibilité entre le SBR et l'octadécylamine empêche la matrice de pénétrer l'espace interfoliaire et de séparer les feuillets. Le mécanisme de dispersion associé se décompose en deux étapes. D'abord il y a une rupture du ZrP en nanotactoïdes grâce la fragilité de la structure induite par la présence de l'alkylamine et aux forces hydrodynamiques, puis diffusion du SBR dans l'espace interfoliaire et séparation des feuillets par délaminage. Dans les systèmes étudiés, la première étape est toujours obtenue tandis que la seconde étape n'existe pas pour l'octadécylamine. Différents procédés de mise en œuvre en voie fondue ont été envisagés en complément pour tenter d'améliorer l'état de dispersion. Il en ressort que des contraintes mécaniques élevées associées à un long temps de séjour permettent de diminuer l'épaisseur des tactoïdes sans réussir à séparer individuellement les feuillets.

La dernière étape de l'étude aborde une solution différente et originale où la stratégie envisagée propose de mélanger en voie fondue la matrice SBR avec du ZrP exfolié plutôt que du ZrP intercalé afin de s'affranchir du processus de diffusion/délaminage qui faisait obstacle à l'exfoliation des feuillets. Dans un premier temps, le ZrP exfolié est obtenu en phase

aqueuse. Dans un second temps, pour améliorer l'affinité entre le SBR et le ZrP exfolié durant le mélangeage, nous avons procédé à un transfert du ZrP exfolié de la phase aqueuse à une phase organique (le 1-méthoxy-2-propanol, 1M2P) tandis que le SBR est saturé en 1M2P avant son emploi. L'exfoliation du ZrP en phase aqueuse est obtenue en intercalant de l'hydroxyde de tetrabutylammonium (TBA) à 56% du taux d'échange cationique et en présence d'une quantité importante de molécules d'eau. Le transfert du ZrP exfolié de la phase aqueuse à la phase 1M2P s'obtient par dilution/évaporation au rotavap afin d'éliminer l'eau qui présente une température d'évaporation inférieure au 1M2P.

A l'issu du mélange entre le SBR et le ZrP exfolié en phase aqueuse, nous obtenons une morphologie complexe qui combine à la fois des zones de feuillets ré-agglomérés, de feuillets intercalés et de feuillets exfoliés. La proportion de feuillets intercalés et exfoliés est clairement supérieure à celle observée à partir de systèmes ZrP intercalé alkylamine. Elle s'illustre également par une dispersion totalement désordonnée des feuillets de ZrP. Le mécanisme de dispersion résulte d'une compétition entre deux processus antagonistes. D'une part, le départ des molécules d'eau du système tend à ré-agglomérer les feuillets entre eux (zone de feuillets ré-agglomérés), d'autre part, les macromolécules de SBR viennent diffuser dans les espaces interfoliaires pour maintenir les feuillets séparés (zones intercalées et zones exfoliées).

Le mélange entre le SBR saturé en 1M2P et le ZrP exfolié dans le 1M2P conduit également à l'obtention d'une morphologie combinant à la fois des zones de feuillets ré-agglomérés, de feuillets intercalés et de feuillets exfoliés. A la différence du cas précédent, nous observons une dispersion bien plus ordonnée des feuillets. Elle se différencie également des systèmes alkylamines par l'obtention d'une distribution des feuillets ré-agglomérés et intercalés avec des dimensions clairement plus fines et qui tendent vers le feuillet unitaire, état final recherché. Dans le cas présent, le mécanisme proposé est également une compétition entre les deux processus antagonistes précédemment évoqués, départ des molécules de solvant et l'envahissement des macromolécules du SBR vers les espaces libérés par le solvant. Le rôle du 1M2P est essentiel car il favorise le second processus en ralentissant la ré-agglomération des feuillets et en augmentant la mobilité du SBR et donc sa capacité de diffusion en tant qu'agent plastifiant.

Un effort important de compréhension s'est également porté sur la relation entre la structure à l'échelle nanoscopique et les propriétés macroscopiques du matériau. Les résultats montrent que les propriétés thermomécaniques sont principalement influencées à la fois par la

fraction volumique de ZrP et par la fraction volumique de l'agent intercalant ou de l'agent exfoliant dans le mélange. Précisément on observe un effet de renforcement sur le module élastique sur un large domaine de température et qui est maximal sur le plateau caoutchoutique. Cette effet de renforcement est d'autant plus important que la fraction volumique totale (ZrP + Intercalant/exfoliant) est importante. Parallèlement, on observe un déplacement du maximum du module visqueux  $G''$  vers les hautes températures traduisant la création d'une interface SBR/ZrP. Ce déplacement est du même ordre de grandeur (+2-3°C) pour l'ensemble des formulations étudiées. Enfin, une chute du maximum du facteur de perte  $\tan \delta$  est observée avec l'augmentation de la fraction volumique totale, il y a d'ailleurs proportionnalité entre la hauteur du maximum et la fraction de SBR.

Deux modèles sont proposés et discutés pour prédire la variation de l'effet de renforcement sur le module  $G'$  : une approche simple basée sur des sphères de volumes exclus associée au modèle de Krieger-Dougherty permet une bonne prédiction. Elle se base sur la présence d'un volume exclus de forme sphérique contenant les feuillets et l'intercalant s'il est miscible. Ce modèle reste valide dans le cas du système octadécylamine non miscible en superposant un volume additionnel de l'intercalant. Il n'est plus valide dans des milieux concentrés. En milieu concentré, le volume exclus devrait être redéfini avec une forme sphéroïde du fait de la proximité des feuillets entre eux.

Le modèle de Halpin-Tsai permet de prédire la variation du module de  $G'$  sur un large domaine de température en fonction du module, de la fraction volumique, de l'anisotropie et de l'orientation de la phase dispersée et de la nature de la sollicitation mécanique. La concordance entre les valeurs expérimentales et le module décrivant une sollicitation transversale par rapport à une orientation générale des feuillets de ZrP est bonne. L'introduction d'une différenciation entre le module du ZrP et celui de l'intercalant, une meilleure description de l'anisotropie et de l'état d'orientation des feuillets ou l'introduction d'une fraction volumique de la sphère exclus à la place de la fraction volumique totale peuvent permettre d'améliorer la concordance entre les valeurs expérimentales et le modèle de Halpin-Tsai.

## ET PERSPECTIVES

A l'issue de ces travaux, un certain nombre de points restent cependant à approfondir et des pistes sont tracées pour le développement des systèmes SBR-ZrP.

L'élaboration de mélanges SBR/ZrP à partir d'un ZrP intercalé propylamine a abouti majoritairement à une réduction des dimensions des tactoïdes accompagnée d'une faible proportion de domaine intercalé et exfolié en raison d'un processus de diffusion/délaminage long et limité. Le recours à un mélange maître utilisant une matrice SBR de faible poids moléculaire ou utilisant un intercalant amine à terminaison PS, PB ou SBR peut apporter des solutions afin de promouvoir le processus de diffusion/délaminage à l'image des agents compatibilisant utilisés dans l'élaboration des nanocomposites polyoléfinés.

La mise au point d'une stratégie d'élaboration de mélanges SBR/ZrP à partir d'un ZrP exfolié a montré que l'obtention de ZrP exfolié n'était pas utopique mais demande un travail supplémentaire dans la maîtrise du processus d'élimination du solvant. On peut également envisager une étape supplémentaire avec l'emploi d'un agent compatibilisant qui viendraient se substituer aux molécules du solvant dans le maintien de l'état d'exfoliation.

Enfin, dans le cadre du projet SP1.2 dont la finalité est l'obtention de propriétés barrière, le travail de thèse s'est arrêté avant l'exploration de systèmes réactifs, avec création de liaisons chimique forte entre le ZrP et le SBR. Or l'effet barrière est clairement identifié comme dépendant des propriétés aux interfaces, d'autant plus lorsque la phase dispersée est nanométrique. La perspective d'une élaboration d'un mélange SBR/ZrP avec un intercalant susceptible de réagir avec le SBR comme l'aminopropyltriméthoxysilane par voie fondue est séduisante.

Une orientation générale des feuillets de ZrP a été notée pour certaines formulations. Or l'analyse thermomécanique dynamique des mélanges a été réalisée en torsion rectangulaire avec une sollicitation perpendiculaire à l'orientation générale. Une analyse avec une sollicitation parallèle à l'orientation générale peut apporter une information complémentaire concernant l'influence des feuillets sur les propriétés thermomécanique, avec soit des mesures de tractions uniaxiales en régime permanent ou dynamique.



L'effet de renfort sur le module élastique pouvait être convenablement prédit au moyen des modèles de Kreiger-Dougherty et de Halpin-Tsai. La prédiction du modèle de K-D dans les domaines concentrés pourrait être développée avec les idées de Baravian et al. sur des sphéroïdes.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Agassant'75] **Agassant J.F., Avenas P.**, *Calendering of PVC: Prediction of stress and torque*, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics (1977), Vol. 14, p. 345 – 365.
- [Agassant'85] **Agassant J. F., Espy M.**, *Theoretical and experimental study of the molten polymer flow in the calender bank*, Polymer Engineering & Science (1985), Vol. 25, p. 118-121.
- [Agassant'01] **Agassant J. F., Hinault R.**, *Calandrage*, Techniques de l'ingénieur (2001).
- [Alberti'74] **Alberti G., Costantino U., Gupta J. P.**, *Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metal:  $\text{Na}^+$  catalyzed  $\text{H}^+$   $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{H}^+$   $\text{Cs}^+$  ion exchanges on  $\alpha$ -zirconium phosphate*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1974), Vol. 36, p. 2109-2114.
- [Alberti'76] **Alberti G., Bertrami R., Costantino U.**, *Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals: Effect of small amounts of  $\text{Na}^+$  on the ion exchange of alkaline earth metal ions on crystalline  $\text{ZrP}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1976), Vol. 38, p. 1729-1732.
- [Alberti'76] **Alberti G., Costantino U., Gill J. S.**, *Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals: Preparation and main ion exchange properties of highly hydrated zirconium bis monohydrogen orthophosphates*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1976), Vol. 38, p. 1733-1738.
- [Alberti'78] **Alberti G.**, *Syntheses, crystalline structure, and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and their salt forms*, Accounts of Chemical Research (1978), Vol. 11, p. 163-170.
- [Alberti'84] **Alberti G., Costantino U.**, *Recent progress in the intercalation chemistry of layered  $\alpha$ -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis*, Journal of Molecular Catalysis (1984), Vol. 27, p. 235-250.
- [Alberti'85] **Alberti G., Casciola M., Costantino U.**, *Inorganic ion-exchange pellicles obtained by delamination of  $\alpha$ -zirconium phosphate crystals*, Journal of Colloid and Interface Science (1985), Vol. 107, p. 256-263.
- [Alexandre'00] **Alexandre M., Dubois P.**, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering: R: Reports (2000), Vol. 28, p. 1-63.

- [Alongi'10] **Alongi J., Frache A.,** *Flame retardancy properties of  $\alpha$ -zirconium phosphate based composites*, Polymer Degradation and Stability (2010), Vol. 95, p. 1928-1933.
- [Alston'73] **Alston Jr, W. W., Astill K. N.,** *An analysis for the calendering of non-newtonian fluids*, Journal of Applied Polymer Science (1973), Vol. 17, p. 3157-3174.
- [Aniwat'08] **Aniwat H., Hiroki M., Shuichi T., Yoshiyuki I., Tsunemune U.,** *Preparation of nanocomposites by melt compounding polylactic acid/polyamide 12/organoclay at different screw rotating speeds using a twin screw extruder*, Polymer Composites (2008), Vol. 29, p. 1-8.
- [ArdiChvili'38] **ArdiChvili G.,** Kautschuk Gummi (1938), Vol. 14, p. 23.
- [Arroyo '03] **Arroyo M., López-Manchado M. A., Herrero B.,** *Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds*, Polymer (2003), Vol. 44, p. 2447-2453.
- [Arthur'06] **Arthur N. W., Zakaria M., John L. S., Petri M., Mark L. C., Graham C. L., Christopher M. L.,** *Structure and Dynamic Mechanical Properties of Melt Intercalated Polyamide 6 - Montmorillonite Nanocomposites*, Macromolecular Materials and Engineering (2006), Vol. 291, p. 917-928.
- [Baravian'09] **Baravian C.,** *Structure et propriétés des suspensions de particules anisotropes*, 44ème Colloque Groupe Français de Rhéologie (2009), Strasbourg.
- [Baravian'10] **C. Baravian, L. J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, M. Impéror-Clerc, E. Belamie, P. Levitz,** *An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles*, Europhysics Letters (2010), Vol. 90, p. 36005.
- [Bharadwaj'01] **Bharadwaj R. K.,** *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecules (2001), Vol. 34, p. 9189-9192.
- [Brandaõ'06] **Brandão L. S., Mendes L. C., Medeiros M. E., Sirelli L., Dias M. L.,** *Thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (2006), Vol. 102, p. 3868-3876.
- [Becker'03] **Becker O., Cheng, Y.-B., Varley R. J., Simon G.P.,** *Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins: The Influence of Cure Temperature on*

- Morphology, Mechanical Properties, and Free Volume*, Macromolecules (2003), Vol. 36, p. 1616-1625.
- [Brouillet-Formann'02] **Brouillet-Fourmann S., Carrot C., Mignard N., Prochazka F.,** *On the Use of an Internal Mixer For the Rheological Characterization of Maize Starch*, Applied Rheology (2002), Vol. 12, p. 192-199.
- [Boo'07] **Boo W. J., Sun L., Warren G. L., Moghbelli E., Pham H., Clearfield A., Sue H. J.,** *Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites*, Polymer (2007), Vol. 48, p. 1075-1082.
- [Boo'07] **Boo W. J., Sun L. Y., Liu J., Clearfield A., Sue H. J., Mullins M. J., Pham H.,** *Morphology and mechanical behavior of exfoliated epoxy/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposites*, Composites Science and Technology (2007), Vol. 67, p. 262-269.
- [Boo'07] **Boo W. J., Sun L., Liu J., Moghbelli E., Clearfield A., Sue H. J., Pham H., Verghese N.,** *Effect of nanoplatelet dispersion on mechanical behavior of polymer nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2007), Vol. 45, p. 1559-1569.
- [Bouquey'10] **Bouquey M., Loux C., Muller R., Bouchet G.,** *Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows*, Journal of Applied Polymer Science (2010), Vol. 119, p. 482-490.
- [Boucard'03] **Boucard S., Duchet J., Gérard J. F., Prele P., Gonzalez S.,** *Processing of polypropylene - clay hybrids*, Macromolecular Symposia (2003), Vol. 194, p. 241-246.
- [Boucard'04] **Boucard S.,** *Développement de formulations polyoléfines silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu*, Mémoire de Thèse (2004).
- [Bousmina'06] **Bousmina M.,** *Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites*, Macromolecules (2006), Vol. 39, p. 4259-4263.
- [Casciola'05] **Casciola M., Alberti G., Donnadio A., Pica M., Marmottini F., Bottino A., Piaggio P.,** *Gels of zirconium phosphate in organic solvents and their use for the preparation of polymeric nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry (2005), Vol. 15, p. 4262-4267.

- [Casciola'05] **Casciola M., Donnadio A., Pica M., Valentini V., Piaggio P.**, *Characterization of ZrP/PVDF Nanocomposites by Vibrational Spectroscopy*, Journal of Materials Chemistry (2005), Vol. 15, p. 4262-4267.
- [Clearfield'64] **Clearfield A., Stynes J. A.**, *The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1964), Vol. 26, p. 117-129.
- [Clearfield'69] **Clearfield A., Smith G. D.**, *Crystallography and structure of alpha-zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate*, Inorganic Chemistry (1969), Vol. 8, p. 431-436.
- [Clearfield'85] **Clearfield A., Tindwa R. M., Ellis D. K., Peng G.-Z.**, *Intercalation of n-alkylamines by [small alpha]-zirconium phosphate*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases (1985), Vol. 81, p. 545-552.
- [Changwoon'02] **Changwoon N., Hyune Jung R., Wan Doo K., Sung-Seen C.**, *Barrier property of clay/Acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposite*, Polymers for Advanced Technologies (2002), Vol. 13, p. 649-652.
- [Changwoon'03] **Changwoon N., Hyune Jung R., Wan Doo K., Young-Wook C.**, *Preparation and properties of acrylonitrile-butadiene copolymer hybrid nanocomposites with organoclays*, Polymer International (2003), Vol. 52, p. 1359-1364.
- [Cho'01] **Cho J. W., Paul D. R.**, *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*, Polymer (2001), Vol. 42, p. 1083-1094.
- [Costantino'79] **Costantino U.**, *Intercalation of alkanols and glycols into zirconium(IV) hydrogenphosphate monohydrate*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (1979), Issue 2, p. 402-405.
- [Costantino'97] **Costantino U., Vivani R., Zima V., Cernoskova, E.**, *Thermoanalytical Study, Phase Transitions, and Dimensional Changes of  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O Large Crystals*, Journal of Solid State Chemistry (1997), Vol. 132, p. 17-23.
- [Dal Pont'10] **Dal Pont K.**, *Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP : Influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz*, Mémoire de Thèse (2011).
- [Dasari'05] **Dasari A., Yu Z.-Z., Mai, Y.-W., Hu G.-H., Varlet J.**, *Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6*

- nanocomposites processed by different routes*, Composites Science and Technology (2005), Vol. 65, p. 2314-2328.
- [Dazhu'05] **Dazhu C., Haiyang Y., Pingsheng H., Weian Z.**, *Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites*, Composites Science and Technology (2005), Vol. 65, p. 1593-1600.
- [Dennis'01] **Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R.**, *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*, Polymer (2005), Vol. 42, p. 9513-9522.
- [Durmus'07] **Durmus A., Kasgoz A., Macosko C. W.**, *Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology*, Polymer (2007), Vol. 48, p. 4492-4502.
- [Ehrmann'77] **Ehrmann G., Takserman-Krozer R., Schenkel G.**, *Non-Newtonian fluid flow between rotating cylinders*, Rheologica Acta (2007), Vol. 16, p. 240-247.
- [Emre'07] **Emre A. D., Dilhan M. K.**, *Batch and continuous processing of polymer layered organoclay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (2007), Vol. 104, p. 1391-1398.
- [Fedullo'06] **Fedullo N., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.-M., Devaux J.**, *Nanocomposites from Untreated Clay : A Myth ?*, Macromolecular Symposia (2006), Vol. 233, p. 235-245.
- [Fedullo'07] **Fedullo N., Sorlier E., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.-M., Devaux J.**, *Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives*, Progress in Organic Coatings (2007), Vol. 58, p. 87-95.
- [Finston'51] **Finston M.**, Journal of Applied Mechanics, ASME (1951), Vol. 18, p. 12.
- [Fornes'01] **Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.**, *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer (2001), Vol. 42, p. 9929-9940.
- [Fornes'02] **Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.**, *Erratum to Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer (2002), Vol. 43, p. 2121-2122.
- [Fornes'02] **Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.**, *Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties*, Polymer (2002), Vol. 43, p. 5915-5933.

- [Fornes'03] **Fornes T. D., Paul D. R.,** *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, Polymer (2003), Vol. 44, p. 4993-5013.
- [Fornes'03] **Fornes T. D.,** *Polymer - Layered Silicate Nanocomposite by Melt Processing*, Mémoire de Thèse (2003).
- [Fornes'04] **Fornes T. D., Hunter D.L., Paul D. R.,** *Nylon-6 nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation*, Macromolecules (2004), Vol. 37, p. 1793-1798.
- [Fornes'04] **Fornes T. D., Paul D. R.,** *Structure and Properties of Nanocomposites Based on Nylon-11 and -12 Compared with Those Based on Nylon-6*, Macromolecules (2004), Vol. 37, p. 7698-7709.
- [Fu'04] **Fu X. A., Qutubuddin S.,** *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites*, Journal of Colloid and Interface Science (2005), Vol. 283, p. 373-379.
- [Gam'03] **Gam K. T.,** *Structure-property relationship in core-shell rubber toughened epoxy nanocomposites*, Mémoire de Thèse (2003).
- [Garcia Rosales'07] **Garcia Rosales G., Ordonez R., Romero G., Ordonez R.,** *The influence of agitation speed on the morphology and size particle: synthesis of ZrP from mexican sand*, journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering (2007), Vol. 6, p. 39-51.
- [Giannelis'96] **Giannelis E. P.,** *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*, Advanced Materials (1996), Vol. 8, p. 29-35.
- [Giannelis'98] **Giannelis E. P.,** *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*, Applied Organometallic Chemistry (1998), Vol. 12, p. 675-680.
- [Greesh'08] **Greesh N., Hartmann P. C., Cloete V., Sanderson R. D.,** *Impact of the clay organic modifier on the morphology of polymer-clay nanocomposites prepared by in situ free-radical polymerization in emulsion*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (2008), Vol. 46, p. 3619-3628.
- [Goutille'01] **Goutille Y.,** *Contribution à l'étude de l'origine de la rupture d'extrudat des polymères fondus. Effets d'une filtration à l'entrée des filières d'extrusion*, Mémoire de Thèse (2001).



- [Haoqun'05] **Haoqun H., Hui H., Zhixin J., Chao D., Demin J.,** *Preparation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites with an exfoliated structure by a designed route*, Journal of Applied Polymer Science (2006), Vol. 102, p. 3889-3899.
- [Hasegawa'98] **Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.,** *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*, Journal of Applied Polymer Science (1998), Vol. 67, p. 87-92.
- [Hasegawa'99] **Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., Usuki A.,** *Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids*, Journal of Applied Polymer Science (1999), Vol. 74, p. 3359-3364.
- [Hasegawa'03] **Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N.,** *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*, Polymer (2003), Vol. 44, p. 2933-2937.
- [Hoffman'00] **Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Mülhaupt R.,** *Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay*, Macromolecular Rapid Communications (2000), Vol. 21, p. 57-61.
- [Huifeng'05] **Zhang H., Wang Y., Wu Y., Zhang L., Yang J.,** *Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (2005), Vol. 97, p. 844-849.
- [Incarnato'04] **Incarnato L., Scarfato P., Scatteia L., Acierno D.,** *Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites*, Polymer (2005), Vol. 45, p. 3487-3496.
- [Jiménez'04] **Jiménez M. V., Algarra M., Jiménez J. J., Lamotte M.,** *Evaluation of new surfactant expanded zirconium and titanium phosphates for polycyclic aromatic hydrocarbons extraction from waters*, Chemosphere (2004), Vol. 57, p. 179-186.
- [Jiang'07] **Jiang L., Zhang J., Wolcott M. P.,** *Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms*, Journal of Colloid and Interface Science (2005), Vol. 283, p. 373-379.
- [Jin-Tae'03] **Jin-Tae K., Dong-Yeoul L., Taeg-Su O., Dong-Ho L.,** *Characteristics of nitrile-butadiene rubber layered silicate nanocomposites with silane coupling agent*, Journal of Applied Polymer Science (2003), Vol. 89, p. 2633-2640.

- [Jin-Tae'03] **Jin-Tae K., Taeg-Su O., Dong-Ho L.,** *Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay*, Polymer International (2003), Vol. 52, p. 1058-1063.
- [Jin-Tae'03] **Jin-Tae K., Taeg-Su O., Dong-Ho L.,** *Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates*, Polymer International (2003), Vol. 52, p. 1203-1208.
- [Kao'84] **Kao S. V., Allison G. R.,** *Residence time distribution in a twin screw extruder*, Polymer Engineering & Science (1984), Vol. 24, p. 645-651.
- [Karger-Kocsis'04] **Karger-Kocsis J., Wu C. M.,** *Thermoset rubber/layered silicate nanocomposites. Status and future trends*, Polymer Engineering and Science (2004), Vol. 44, p. 1083-1093.
- [Kawasumi'97] **Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.,** *Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene Clay Hybrids*, Journal of Colloid and Interface Science (1997), Vol. 30, p. 6333-6338.
- [Kato'97] **Kato M., Usuki A., Okada A.,** *Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds*, Journal of Applied Polymer Science (1997), Vol. 66, p. 1781-1785.
- [Kato'04] **Kato M., Matsushita M., Fukumori K.,** *Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite*, Polymer Engineering and Science (2004), Vol. 44, p. 1205-1211.
- [Kim'97] **Kim H.-N., Keller S. W., Mallouk T. E., Schmitt J., Decher G.,** *Characterization of Zirconium Phosphate/Polycation Thin Films Grown by Sequential Adsorption Reactions*, Chemistry of Materials (2005), Vol. 9, p. 1414-1421.
- [Kim'02] **Kim S. W., Jo W. H., Lee M. S., Ko M. B., Jho J. Y.,** *Effects of Shear on Melt Exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6/Organoclay Nanocomposites*, Polymer Journal (2002), Vol. 34, p. 103-111.
- [Kim'05] **Kim J. K., H C., Woo, R. S. C., Sham M-L.,** *Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites*, Composites Science and Technology (2005), Vol. 65, p. 805-813.
- [Kiparissides'76] **Kiparissides C., Vlachopoulos J.,** *Finite element analysis of calendering*, Polymer Engineering & Science (1976), Vol. 16, p. 712-719.

- [Kiparissides'78] **Kiparissides C., Vlachopoulos J.**, *A study of viscous dissipation in the calendering of power-law fluids*, Polymer Engineering & Science (1978), Vol. 18, p. 210-214.
- [Konstantinos'04] **Gatos K. G., Thomann R., Karger-Kocsis J.**, *Characteristics of ethylene propylene diene monomer rubber/organoclay nanocomposites resulting from different processing conditions and formulations*, Polymer International (2004), Vol. 53, p. 1191-1197.
- [Korbee'99] **Korbee R.**, *Process for the preparation of polyamide nanocomposite composition*, Patent WO 99/29767 DSM 1999.
- [Krishnamoorti'96] **Krishnamoorti R., Vaia, R. A., Giannelis E. P.**, *Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, Chemistry of Materials (1996), Vol. 8, p. 1728-1734.
- [Krishnamoorti'97] **Krishnamoorti R., Giannelis E. P.**, *Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecules (1997), Vol. 30, p. 4097-4102.
- [Krishnamoorti'01] **Krishnamoorti R., Yurekli K.**, *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*, Current Opinion in Colloid & Interface Science (2001), Vol. 6, p. 464-470.
- [Kumar'04] **Kumar C., Hnatiuk N., Bhambhani A., Kumar C.**, *Layered - Zirconium Phosphates and Phosphonates*, Handbook of Layered Materials (2004).
- [Kyu-Nam'01] **Kim K.-N., Kimm H., Lee J.-W.**, *Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites*, Polymer Engineering & Science (2001), Vol. 41, p. 1963-1969.
- [LeBaron'99] **LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.**, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*, Applied Clay Science (1999), Vol. 15, p. 11-29.
- [LeBaron'01] **LeBaron P. C., Pinnavaia T. J.**, *Clay Nanolayer Reinforcement of a Silicone Elastomer*, Chemistry of Materials (2001), Vol. 13, p. 3760-3765.
- [Lee'00] **Lee J. W., Lim Y. T., Park O. O.**, *Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites*, Polymer Bulletin (2000), Vol. 45, p. 191-198.
- [Lee'04] **Lee E.C., Mielewski D. F., Baird R. J.**, *Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-*

- situ melt phase ultrasonication*, Polymer Engineering and Science (2004), Vol. 44, p. 1773-1782.
- [Lertwimolnun'04] **Lertwimolnun W., Vergnes B.**, *Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile*, Rhéologie (2004), Vol. 5, p. 27-35.
- [Lertwimolnun'05] **Lertwimolnun W., Vergnes B.**, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*, Polymer (2005), Vol. 46, p. 3462-3471.
- [Lertwimolnun'06] **Lertwimolnun W.**, *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bi-vis*, Mémoire de Thèse (2006).
- [Lewis'70] **Lewis T. B., Nielsen L. E.**, *Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites*, Journal of Applied Polymer Science (1970), Vol. 14, p. 1449-1471.
- [Lim'00] **Lim Y. T., Park O. O.**, *Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites*, Macromolecular Rapid Communications (2000), Vol. 21, p. 231-235.
- [Limin'99] **Limin L., Zongneng Q., Xiaoguang Z.**, *Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process*, Journal of Applied Polymer Science (1999), Vol. 71, p. 1133-1138.
- [Liu'09] **Liu C., Yang Y.**, *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites*, Polymer Testing (2009), Vol. 28, p. 801-807.
- [Lopez-Manchado'03] **López-Manchado M. A., Herrero B., Arroyo M.**, *Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber*, Polymer International (2003), Vol. 52, p. 1070-1077.
- [Ma'04] **Ma J., Xiang P., Mai Y.-W., Zhang L.-Q.**, *A Novel Approach to High Performance Elastomer by Using Clay*, Macromolecular Rapid Communications (2004), Vol. 25, p. 1692-1696.
- [MacLachlan'92] **MacLachlan D. J., Morgan K. R.**, *Phosphorus-31 solid-state NMR studies of the structure of amine-intercalated .alpha.-zirconium phosphate. 2. Titration of .alpha.-zirconium phosphate with n-propylamine and n-butylamine*, The Journal of Physical Chemistry (1992), Vol. 96, p. 3458-3464.
- [Maiti'02] **Maiti P., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., Okamoto K.**, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: a Role of Organoclays*, Chemistry of Materials (2002), Vol. 14, p. 4654-4661.

- [Marchant'02] **Marchant D., Jayaraman K.**, *Strategies for Optimizing Polypropylene Clay Nanocomposite Structure*, Industrial & Engineering Chemistry Research (2002), Vol. 41, p. 6402-6408.
- [Mckelvey'62] **Mc Kelvey J. M.**, *Polymer Processing*, John Wiley and Sons, New York (1962).
- [Mirosław'06] **Mirosław P.**, *Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2006), Vol. 44, p. 3392-3405.
- [Molajavadi'10] **Molajavadi V., Garmabi H.**, *Water assisted exfoliation of PA6/clay nanocomposites using a twin screw extruder: Effect of water contact time*, Journal of Applied Polymer Science (2010), Vol. 119, p. 736-743.
- [Morgan'03] **Morgan A. B., Harris J. D.**, *Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites*, Polymer (2003), Vol. 44, p. 2313-2320.
- [Morlat'04] **Morlat S., Mailhot B., Gonzalez D., Gardette J.-L.**, *Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. I. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent*, Chemistry of Materials (2004), Vol. 16, p. 377-383.
- [Mousa'01] **Mousa A., Karger-Kocsis J.**, *Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites*, Macromolecular Materials and Engineering (2001), Vol. 286, p. 260-266.
- [Nassar'05] **Nassar N., Utracki L. A., Kamal L. R.**, *Melt Intercalation in Montmorillonite/Polystyrene Nanocomposites*, International Polymer Processing (2005), Issue 4, p. 423-431.
- [Nielsen'70] **Nielsen, Lawrence E.**, *Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials*, Journal of Applied Physics (2005), Vol. 41, p. 4626.
- [Okada'87] **Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O.**, *Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid*, Polymer Preprint (1987), Vol. 28, p. 447.
- [Olalla'10] **Olalla B.**, *Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de particules minérales dans les polymères. Influence de la structure et de la rhéologie de la matrice*, Mémoire de Thèse (2010).

- [Olivier'08] **Olivier L., Sabard M., Fulchiron R., Espuche E., David L., Guiu A.,** *Influence of  $\alpha$ -ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2008), Vol. 46, p. 1734-1746.
- [Osman'04] **Osman M. A., Mittal V., Morbidelli M., Suter U. W.,** *Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites and Their Gas Permeation Properties*, Macromolecules (2004), Vol. 37, p. 7250-7257.
- [Paul'08] **Paul D. R., Robeson L. M.,** *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer (2008), Vol. 49, p. 3187-3204.
- [Park'03] **Park J. H., Jana S. C.,** *Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy Clay Nanocomposites*, Journal of Colloid and Interface Science (2005), Vol. 283, p. 373-379.
- [Pearson'66] **Pearson J. R. A.,** *Mechanical Principles of Polymer Melt Processing*, Pergamon Press, Oxford (1966).
- [Peeters'95] **Peeters K., Carleer R., Mullens J., Vansant E. F.,** *Thermal decomposition of n-alkylamine [alpha]-zirconium phosphate intercalates*, Microporous Materials (1995), Vol. 4, p. 475-487.
- [Peurton'08] **Peurton F.,** *Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires relation élaboration structure propriétés*, Mémoire de Thèse (2008).
- [Picard'07] **Picard E., Gauthier H., Gérard J. F., Espuche E.,** *Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites*, Journal of Colloid and Interface Science (2007), Vol. 307, p. 364-376.
- [Portal'08] **Portal J.,** *Mélanges d'élastomères chargés : Structure et mise en œuvre. Etude des coupages caoutchouc naturel / polybutadiène*, Mémoire de Thèse.
- [Qing-Xiu'06] **Qing-Xiu J., You-Ping W., Yan-Li W., Hui-Hui M., Li-Qun, Z.,** *Combining In-Situ Organic Modification of Montmorillonite and the Latex Compounding Method to Prepare High-Performance Rubber-Montmorillonite Nanocomposites*, Macromolecular Materials and Engineering (2006), Vol. 291, p. 218-226.
- [Qin-Xiu'07] **Qing-Xiu J., You-Ping W., Yi-Qing W., Ming L., Jian Y., Li-Qun Z.,** *Organic interfacial tailoring of styrene butadiene rubber-clay nanocomposites prepared by latex compounding*

- method*, Journal of Applied Polymer Science (2007), Vol. 103, p. 1826-1833.
- [Ramorino'07] **Ramorino G., Bignotti F., Conzatti L., Ricco T.**, *Dynamic and viscoelastic behavior of natural rubber/layered silicate nanocomposites obtained by melt blending*, Polymer Engineering & Science (2007), Vol. 47, p. 1650-1657.
- [Reichert'00] **Reichert P., Nitz H., Klinker S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R.**, *Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification*, Macromolecular Materials and Engineering (2000), Vol. 275, p. 8-17.
- [Reichert'01] **Reichert P., Hoffmann B., Bock T., Thomann R., Mülhaupt R., Friedrich C.**, *Morphological Stability of Poly(propylene) Nanocomposites*, Macromolecular Rapid Communications (2001), Vol. 22, p. 519-523.
- [Ren'00] **Fu X. A., Qutubuddin S.**, *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites*, Journal of Colloid and Interface Science (2005), Vol. 283, p. 373-379.
- [Rhodia'04] **Rhodia Recherches et Technologies**, *Phosphate de zirconium et/ou de titane à structure lamellaire modifié par une alkylamine ou une diamine, son procédé de préparation et son utilisation*, Brevet (2007).
- [Rwei'90] **Rwei S. P., Manas-Zloczowern I., Feke D. L.**, *Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows*, Polymer Engineering & Science (1990), Vol. 30, p. 701-706.
- [Rwei'91] **Rwei S. P., Manas-Zloczowern I., Feke D. L.**, *Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows*, Polymer Engineering & Science (1991), Vol. 31, p. 558-562.
- [Rwei'92] **Rwei S. P., Manas-Zloczowern I., Feke D. L.**, *Analysis of dispersion of carbon black in polymeric melts and its effect on compound properties*, Polymer Engineering & Science (1992), Vol. 32, p. 130-135.
- [Roux'08] **Roux C.**, *Caractérisation in situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement*, Mémoire de Thèse (2008).
- [Russo'07] **Russo G. M., Nicolais V., Di Maio L., Montesano S., Incarnato L.**, *Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin*

- screw extruders*, Polymer Degradation and Stability (2007), Vol. 92, p. 1925-1933.
- [Schön'02] **Schön F., Ralf T., Wolfram G.**, *Shear controlled morphology of rubber/organoclay nanocomposites and dynamic mechanical analysis*, Macromolecular Symposia (2002), Vol. 189, p. 105-110.
- [Seyvet'00] **Seyvet O., Navard P.**, *Collision-induced dispersion of agglomerate suspensions in a shear flow*, Journal of Applied Polymer Science (2000), Vol. 78, p. 1130-1133.
- [Seyvet'01] **Seyvet O., Navard P.**, *In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates*, Journal of Applied Polymer Science (2001), Vol. 80, p. 1627-1629.
- [Shah'04] **Shah R. K., Paul, D. R.**, *Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process*, Polymer (2004), Vol. 45, p. 2991-3000.
- [Shuichi'04] **Shuichi T., Leszek, A. U., Andrés G.-R., Jacques T., Kenneth C. C., Musa R. K.**, *Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 1: Compounding and characterization*, Polymer Engineering and Science (2004), Vol. 44, p. 1046-1060.
- [Sinha Ray'02] **Sinha Ray S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K.**, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. I. Preparation, Characterization, and Properties*, Macromolecules (2002), Vol. 35, p. 3104-3110.
- [Sinha Ray'03] **Sinha Ray S., Okamoto K., Okamoto M.**, *Structure Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecules (2003), Vol. 36, p. 2355-2367.
- [Sinha Ray'03] **Sinha Ray S., Okamoto M.**, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science (2003), Vol. 28, p. 1539-1641.
- [Sobhanie'99] **Sobhanie M., Isayev A. I.**, *Modeling and experimental investigation of shear flow of a filled polymer*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics (1999), Vol. 85, p. 189-212.
- [Solomon'01] **Solomon M. J., Almusallam, A. S., Seefeldt K. F., Somwangthanaroj A., Varadan P.**, *Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials*, Macromolecules (2001), Vol. 34, p. 1864-1872.



- [Strawhecker'00] **Strawhecker K. E., Manias E.,** *Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites*, Chemistry of Materials (2000), Vol. 12, p. 2943-2949.
- [Sue'03] **Sue H. J., Gam K. T., Bestaoui N., Spurr N., Clearfield A.,** *Epoxy Nanocomposites Based on the Synthetic  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Layer Structure*, Chemistry of Materials (2003), Vol. 16, p. 242-249.
- [Sue'04] **Sue H. J., Gam K. T., Bestaoui N., Clearfield A., Miyamoto M., Miyatake N.,** *Fracture behavior of  $\alpha$ -zirconium phosphate-based epoxy nanocomposites*, Acta Materialia (2004), Vol. 52, p. 2239-2250.
- [Sun'06] **Sun L., Boo W. J., Browning R. L., Sue H. J., Clearfield A.,** *Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Layer Structure*, Chemistry of Materials (2006), Vol. 17, p. 5606-5609.
- [Sun'07] **Sun L., Boo W. J., Liu J., Tien C.-W., Sue H. J., Marks M. J., Pham H.,** *Preparation of intercalating agent-free epoxy/clay nanocomposites*, Polymer Engineering & Science (2007), Vol. 47, p. 1708-1714.
- [Sun'07] **Sun L., Boo W. J., Sue H. J., Clearfield A.,** *Preparation of  $\alpha$ -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios*, New Journal of Chemistry (2007), Vol. 31, p. 39-43.
- [Sun'07] **Sun L., Boo W. J., Sun D., Clearfield A., Sue H. J.,** *Preparation of Exfoliated Epoxy/ $\alpha$ -Zirconium Phosphate Nanocomposites Containing High Aspect Ratio Nanoplatelets*, Chemistry of Materials (2007), Vol. 19, p. 1749-1754.
- [Sun'09] **Sun L., Boo W. J., Liu J., Clearfield A., Sue H. J., Verghese N. E., Pham H. Q., Bicerano J.,** *Effect of Nanoplatelets on the Rheological Behavior of Epoxy Monomers*, Macromolecular Materials and Engineering (2005), Vol. 294, p. 103-113.
- [Sun'09] **Sun L., Boo W. J., Clearfield A., Sue H. J., Pham H. Q.,** *Barrier properties of model epoxy nanocomposites*, Journal of Membrane Science (2009), Vol. 318, p. 129-136.
- [Susmita'04] **Susmita S., Anil K. B.,** *Preparation and properties of styrene-butadiene rubber based nanocomposites: The influence of the structural and processing parameters*, Journal of Applied Polymer Science (2004), Vol. 92, p. 698-709.

- [Susmita'05] **Susmita S., Anil K. B.**, *Unique rheological behavior of rubber based nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2005), Vol. 43, p. 1854-1864.
- [Tai'10] **Tai Q., Kan Y., Chen L., Xing W., Hu Y., Song L.**, *Morphologies and thermal properties of flame-retardant polystyrene/[alpha]-zirconium phosphate nanocomposites*, Reactive and Functional Polymers (2010), Vol. 70, p. 340-345.
- [Tanaka'02] **Tanaka G., Goettler L. A.**, *Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling*, Polymer (2005), Vol. 43, p. 541-553.
- [Tanoue'06] **Tanoue S., Hasook A., Itoh T., Yanou M., Iemoto Y., Unryu T.**, *Effect of screw rotation speed on the properties of polystyrene/organoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder*, Journal of Applied Polymer Science (2006), Vol. 101, p. 1165-1173.
- [Taskerman-Krozer'75] **Takserman-Krozer R., Schenkel G., Ehrmann G.**, *Fluid flow between rotating cylinders*, Rheologica Acta (1975), Vol. 14, p. 1066-1076.
- [Teh'04] **The P. L., Mohd Ishak Z. A., Hashim A. S., Karger-Kocsis J., Ishiaku U. S.**, *On the potential of organoclay with respect to conventional fillers (carbon black, silica) for epoxidized natural rubber compatibilized natural rubber vulcanizates*, Journal of Applied Polymer Science (2004), Vol. 94, p. 2438-2445.
- [Terumasa'09] **Terumasa K., Shuichi T., Yoshiyuki I., Tomokazu M., Tsunemune U.**, *Melt compounding of various polymers with organoclay by shear flow*, Polymer Composites (2005), Vol. 30, p. 1065-1073.
- [Tucker III'99] **Tucker III C. L., Liang E.**, *Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation*, Composites Science and Technology (1999), Vol. 59, p. 655-671.
- [Usuki'02] **Usuki A., Tukigase A., Kato M.**, *Preparation and properties of EPDM-clay hybrids*, Polymer (2002), Vol. 43, p. 2185-2189.
- [Utracki'04] **Utracki L. A., Simha R.**, *Pressure Volume Temperature Dependence of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites*, Macromolecule (2004), Vol. 37, p. 10123-10133.
- [Vaia'93] **Vaia R. A., Ishii H., Giannelis E. P.**, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*, Chemistry of Materials (1993), Vol. 5, p. 1694-1696.

- [Vaia'95] **Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P.,** *Kinetics of Polymer Melt Intercalation*, *Macromolecules* (1995), Vol. 28, p. 8080-8085.
- [Vaia'96] **Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P.,** *Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites*, *Chemistry of Materials* (1996), Vol. 8, p. 2628-2635.
- [Vaia'97] **Vaia R. A., Giannelis E. P.,** *Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates*, *Macromolecules* (1997), Vol. 30, p. 7990-7999.
- [Privalko'03] **Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G., Schon F., Gronski W., Staneva R., Stühn B.,** *Structure and Thermoelastic Behavior of Synthetic Rubber/Organoclay Nanocomposites*, *Macromolecular Chemistry and Physics* (2003), Vol. 204, p. 1480-1485.
- [VanderHart'01] **VanderHart D. L., Asano A., Gilman J. W.,** *NMR Measurements Related to Clay-Dispersion Quality and Organic-Modifier Stability in Nylon-6/Clay Nanocomposites*, *Macromolecules* (2001), Vol. 34, p. 3819-3822.
- [Varghese'03] **Varghese S., Karger-Kocsis J., Gatos K. G.,** *Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships*, *Polymer* (2003), Vol. 44, p. 3977-3983.
- [Varghese'04] **Varghese S., Karger-Kocsis J., Gatos K. G.,** *Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin*, *Journal of Applied Polymer Science* (2004), Vol. 91, p. 813-819.
- [Varlot'01] **Varlot K., Reynaud E., Kloppfer M. H., Vigier G., Varlet J.,** *Clay-reinforced polyamide: Preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2001), Vol. 39, p. 1360-1370.
- [Vergnes'10] **Vergnes B.,** *Rhéologie des nanocomposites à matrice thermoplastique : de la caractérisation de la microstructure à la prédiction de son évolution temporelle*, 44ème Colloque Groupe Français de Rhéologie (2010), Lyon.
- [Vermogen'05] **Vermogen A., Masenelli-Varlot K., Séguéla R., Duchet-Rumeau J., Boucard S., Prele P.,** *Evaluation of the Structure*

- and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, *Macromolecules* (2005), Vol. 38, p. 9661-9669.
- [Vermogen'06] **Vermogen A.**, *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires*, Mémoire de Thèse (2006)
- [Villaluenga'07] **Villaluenga J. P. G., Khayet M., López-Manchado M. A., Valentin J. L., Seoane B., Mengual J. I.**, *Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes*, *European Polymer Journal* (2007), Vol. 43, p. 1132-1143.
- [Wagener'03] **Wagener R., Reisinger T. J. G.**, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, *Polymer* (2005), Vol. 44, p. 7513-7518.
- [Wang'00] **Wang Y., Zhang L., Tang C., Yu D.**, *Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites*, *Journal of Applied Polymer Science* (2000), Vol. 78, p. 1879-1883.
- [Wang'03] **Wang Z. M., Nakajima H., Manias E., Chung T. C.**, *Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite*, *Macromolecules* (2003), Vol. 36, p. 8919-8922.
- [Wang'05] **Wang K., Liang S., Zhang Q., Du R., Fu Q.**, *An observation of accelerated exfoliation in iPP/organoclay nanocomposite as induced by repeated shear during melt solidification*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005), Vol. 283, p. 2005-2012.
- [Wang'05] **Wang K., Chen L., Wu J., Toh M. L., He C., Yee A. F.**, *Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: a Mechanical Properties and Fracture Mechanisms*, *Journal Macromolecules* (2005), Vol. 38, p. 788-800.
- [Wang'05] **Wang S., Zhang Y., Ren W., Zhang Y., Lin H.**, *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites*, *Morphology, mechanical and optical properties of transparent BR/clay nanocomposites* (2005), Vol. 24, p. 766-774.
- [Wang'09] **Wang D.-Y., Liu X.-Q., Wang J.-S., Wang Y.-Z., Stec A. A., Hull T. R.**, *Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/[alpha]-zirconium phosphate nanocomposite*, *Polymer Degradation and Stability* (2009), Vol. 94, p. 544-549.

- [Wu'04] **Wu Y.-P., Wang Y.-Q., Zhang H.-F., Wang Y.-Z., Yu D.-S., Zhang L.-Q., Yang J.,** *Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension*, Composites Science and Technology (2004), Vol. 65, p. 1195-1202.
- [Wu'09] **Wu H., Liu C., Chen J., Chang P. R., Chen Y., Anderson D. P.,** *Structure and properties of starch/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposite films*, Carbohydrate Polymers (2009), Vol. 77, p. 358-364.
- [Xavier'02] **Xavier K., Thomann R., Mülhaupt R., Finter J., Berglund L,** *Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: The influence of the silicate surface modification on the properties*, Journal of Applied Polymer Science (2002), Vol. 86, p. 2643-2652.
- [Xie'01] **Xie W., Gao Z., Pan W.-P., Hunter D., Singh A., Vaia R.,** *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite*, Chemistry of Materials (2001), Vol. 13, p. 2979-2990.
- [Xikui'06] **Xikui Z., Guisheng Y., Jiaping L.,** *Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2006), Vol. 44, p. 2161-2172.
- [Xu'09] **Xu L., Nakajima H., Manias E., Krishnamoorti R.,** *Tailored Nanocomposites of Polypropylene with Layered Silicates*, Macromolecules (2009), Vol. 42, p. 3795-3803.
- [Yanchuan'99] **Yangchuan K., Chenfen L., Zongneng Q.,** *Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (1999), Vol. 71, p. 1139-1146.
- [Yang'09] **Yang Y., Liu C., Wu H.,** *Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/exfoliated [alpha]-zirconium phosphate nanocomposite films*, Polymer Testing (2009), Vol. 28, p. 371-377.
- [Yao'96] **Yao, C.-H., Manas-Zloczower I.,** *Study of mixing efficiency in roll-mills*, Polymer Engineering & Science (1996), Vol. 36, p. 305-310.
- [Yen'01] **Yen T. V., James E. M., Ly H. P., Engelhardt M.,** *Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber*, Journal of Applied Polymer Science (2001), Vol. 82, p. 1391-1403.

- [Yu'03] **Yu Z.-Z., Yang M., Zhang Q., Zhao C., Mai Y.-W.,** *Dispersion and distribution of organically modified montmorillonite in nylon-66 matrix*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2003), Vol. 41, p. 1234-1243.
- [Yu'05] **Yu Z.-Z., Hu G.-H., Varlet J., Dasari A., Mai Y.-W.,** *Water-assisted melt compounding of nylon-6/pristine montmorillonite nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2005), Vol. 43, p. 1100-1112.
- [Yiqing'05] **Yiqing W., Huifeng Z., Wu Y., Yang J., Zhang L.,** *Preparation, structure, and properties of a novel rectorite/styrene-butadiene copolymer nanocomposite*, Journal of Applied Polymer Science (2005), Vol. 96, p. 324-328.
- [Yizhon'00] **Yizhong W., Liqun Z., Chunhong T., Dingsheng Y.,** *Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (2000), Vol. 78, p. 1879-1883.
- [Yoon'02] **Yoon P. J., Fornes T. D., Paul D. R.,** *Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites*, Polymer (2002), Vol. 43, p. 6727-6741.
- [Young-Wook'02] **Young-Wook C., Yang Y., Ryu S., Nah C.,** *Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites*, Polymer International (2002), Vol. 51, p. 319-324.
- [Zhang'00] **Zhang L., Wang Y., Wang Y., Sui Y., Yu D.,** *Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science (2000), Vol. 283, p. 1873-1878.
- [Zhang'07] **Zhang R., Hu Y., Li B., Chen Z., Fan W.,** *Studies on the preparation and structure of polyacrylamide/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposites*, Journal of Materials Science (2007), Vol. 42, p. 5641-5646.
- [Zhao'05] **Zhao J., Morgan A. B., Harris J. D.,** *Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*, Polymer (2005), Vol. 46, p. 8641-8660.
- [Zheng'04] **Zheng H., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y.,** *Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites*, Polymer Testing (2004), Vol. 23, p. 217-223.

[Zhu'07]

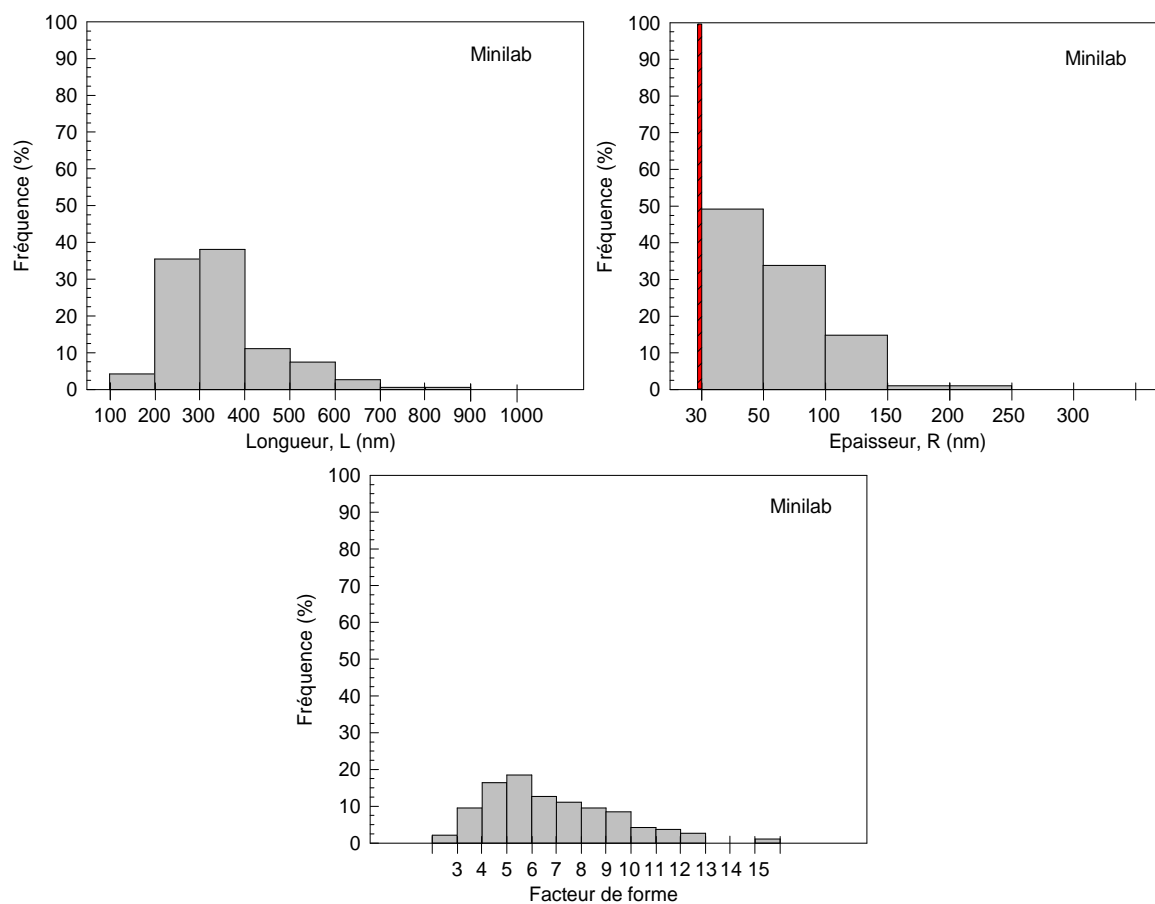
**Zhu J., Wang X., Tao F., Xue G., Chen T., Sun P., Jin Q., Ding D.,** *Room temperature spontaneous exfoliation of organo-clay in liquid polybutadiene: Effect of polymer end-groups and the alkyl tail number of organic modifier*, Polymer (2007), Vol. 48, p. 7590-7597.

## **ANNEXES**



## ANNEXES 1 : Courbe de distribution Minilab SBR/P100-ZrP

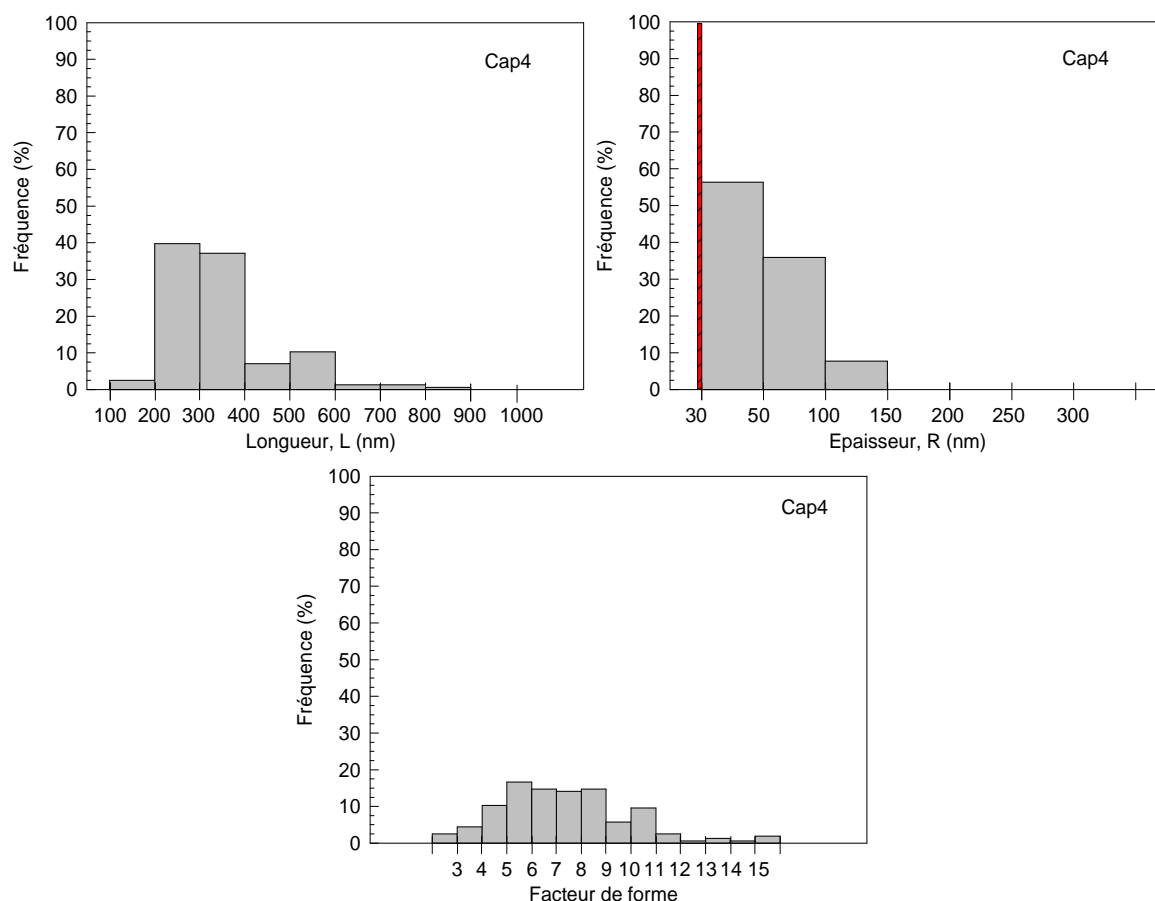
Cette annexe présente la courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au micro-compounder bi-vis Minilab.



**Annexe 1-1 : courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au micro-compounder bi-vis Minilab.**

## ANNEXES 2 : Courbe de distribution rhéomètre capillaire SBR/P100-ZrP

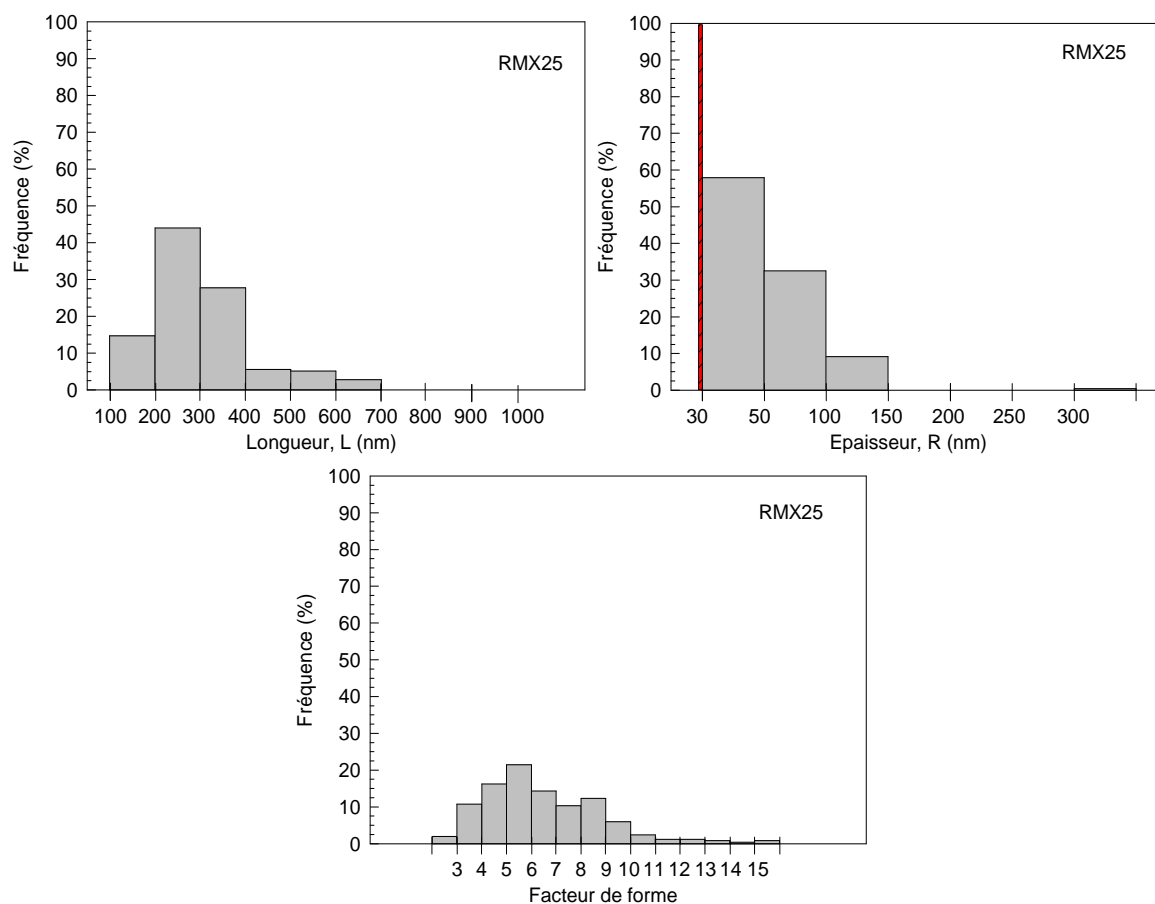
Cette annexe présente la courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au rhéomètre capillaire avec quatre passages.



**Annexe 2-1: courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au rhéomètre capillaire avec quatre passages.**

### ANNEXES 3 : Courbe de distribution mélangeur statique à pistons SBR/P100-ZrP

Cette annexe présente la courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au mélangeur statique à pistons avec 25 cycles.



**Annexe 3 : courbe de distribution des dimensions (longueur et épaisseur) et du facteur de forme pour l'échantillon SBR/P100-ZrP repris au mélangeur statique à pistons avec 25 cycles.**